TIDSSKRIFT FOR PLANTEAVL

ORGAN FOR STATENS FORSØGSVIRKSOMHED I PLANTEKULTUR

UDGIVET AF STATENS PLANTEAVLSUDVALG.

REDIGERET AF
K. SKOVGAARD.

IMPERIAL BUREAU
17 JAN 1946
INSTITUT

46. BINDS
1. HÆFTE
1941

Tidsskrift for Planteavl indeholder Beretninger og Meddelelser om Resultaterne af Statens Forsøg og Undersøgelser vedrørende Jorddyrkning og Plantekultur, Aarsoversigter og større Afhandlinger angaaende Forhold af Interesse for Plantedyrkningen samt Referater af herhen hørende fremmed Litteratur.

Tidsskriftet udkommer aarlig i 4 à 5 tvangfrie Hæfter à 10—12 Ark pr. Hæfte og samles, uden Hensyn til Aargangen, i Bind paa ca. 50 Ark, ca. 800 Sider. Bemærkning om Bindenes Afslutning vil findes paa Hæfteomslaget.

Abonnement paa Tidsskriftet kan tegnes i enhver Boghandel for 10 Kr. pr. Bind. Prisen paa enkelte Hæfter er 2 Kr. 50 Øre.

Særtryk af Beretningerne fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur faas i Boghandelen til en billig Pris. Faglig ordnet Fortegnelse over de udkomne Beretninger, Meddelelser og Forsøgstavler faas gratis ved Henvendelse til Statens Planteavlskontor, Rolighedsvej 26, København V. Kronologisk ordnet Fortegnelse findes i Statens Planteavlsudvalgs Aarsberetning.

Redaktionens Adresse er: Statens Planteavlskontor, Rolighedsvej 26, København V., Tlf.: 12 914.

Kationombytning i Jorden. III.

Bidrag til Kationombytningens almindelige Teori og dens Anvendelse ved Bestemmelsen af de ombyttelige Kaliumioner i Jord.

Af P. Damsgaard-Sørensen.

Nærværende Afhandling beskæftiger sig, ligesom de to foregaaende under samme Fællestitel (284. og 306. Beretning), med de ombyttelige Kationers kemiske Forhold i Jorden og deres Indflydelse paa Planternes Ernæring. Specielt behandles det teoretiske Grundlag for den Bestemmelse af ombyttelige Kaliumioner (T_K), som bruges af Statens Planteavls-Laboratorium samt den derved benyttede Metodik.

Afhandlingen er af Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles Undervisningsraad antaget til at forsvares for den jordbrugsvidenskabelige Doktorgrad.

Indhold.

	Side
Indledning	3
Det tilgængelige Kalium	5
Begrebets historiske Udvikling	5
Jordens Ionbytningsevne	6
Tilbageholdelsen af Næringsstofferne	7
De ombyttelige Kaliumioner	8
1. Hovedafsnit. Kationombytningsprocesserne.	
A. Historisk Oversigt	10
Permutitundersøgelserne	10
Ionbytningens matematiske Beskrivelse	11
B. Eksperimentelle Undersøgelser I. Ionbytningsforsøg med monovalente Kationer	13
De anvendte Ionbyttere	13
Forandringer i Ionbytterens Kapacitet ved Ombytning af Kationerne	15
Ionbytningsforsøgenes Teknik	16
Ionbytningsforsøg	17

Side

De varierende k-Værdier ... 22
Ionbytningsprocessens Hastighed og Ligevægtsindstilling ... 24
Sammendrag ... 38
C. Teoretiske Betragtninger over Ionbytningens Natur ... 39
Ionbytternes Overflade ... 39
Overfladekomplekserne kemiske Forhold ... 40
De ombyttelige Kationers Binding til Makroanionerne ... 43
»Udfældede« Kationer ... 46
Homovalente og heterovalente Ionbyttere ... 48
D. Eksperimentelle Undersøgelser II. Ionbytningens Forløb ved relativt stor Forskel paa de ombyttende Kationers Mængde ... 51
Koncentrationens Indflydelse ... 51
Fortrængning med koncentrerede Opløsninger ... 53
k-Værdiernes Afhængighed af Ionforholdet ... 56
Ionbytninger under ekstreme Forhold ... 57
En empirisk Ionbytningsformel ... 63
E. Eksperimentelle Undersøgelser III. Di- og trivalente Kationers Ombytning ... 65
Ombytning af monovalente og divalente Kationer ... 65
To divalente Kationer ... 74
Trivalente Kationer ... 75

2. Hovedafsnit. Bestemmelsen af ombyttelige Kaliumioner i Jord.

A. De hidtil benyttede Metoder ... 77
Total Udveksling ... 77
Partiel Udveksling ... 79
Ekstrapolationsmetoder ... 79
Vagelers Metode ... 82
Møllers Permutitmetode ... 94
B. T_K-Bestemmelse ved Hjælp af Tilskudsmetoden ... 98
Aarsagen til Metodens Udarbejdelse ... 98
Tilsætning af smaa Mængder Kaliumsalte til den fortrængende Opløsning ... 98
Fejlkilder ved Bestemmelsen ... 102
Sammenligning med Vagelers Metode ... 107
Sammenligning med fuldstændig Udludning ... 111
C. Jordens Bindingsevne overfor Kaliumionerne ... 113
Definition ... 113
Bindingsevnens Størrelse ... 114
Bindingstallet ... 119
D. T_K-Bestemmelsens Anvendelse i Praksis ... 120
Bestemmelse og Anvendelse af Kaliumtallet ... 120
Jordens Bindingsevne og dens Indflydelse paa Tilgængeligheden ... 121
E. Ombytteligt og ikke-ombytteligt Kalium ... 124
Definitionen af det ombyttelige Kalium ... 124
Overgang fra ombyttelig til ikke-ombyttelig Tilstand ... 126
Forvitringskonstanterne ... 127
Analysemetoder ... 130
Bestemmelse af Kalium ... 130

Side
Bestemmelse af Ammonium ... 141
» » Kalcium ... 141
» » Baryum ... 142
» » Natrium ... 143
Saltopløsninger ... 143
Bestemmelse af Brintionkoncentrationen ... 143
Oversigt ... 144
Litteratur ... 147

Indledning.

Nærværende Arbejde er et Led i den Række af jordbundskemiske Arbejder, som i de senere Aar er udført paa Statens Planteavls-Laboratorium i Lyngby. Disse Arbejders Formaal er at finde de Metoder til Brug ved kemisk Undersøgelse af den dyrkede Jord, som er bedst egnede til under danske Forhold at give Vejledning med Hensyn til disse Jorders Behov af de forskellige Plantenæringsstoffer.

Specielt beskæftiger vi os i denne Afhandling med de jordbundskemiske Forhold, som gælder for det ene af Hovednæringsstofferne, nemlig Kalium. De senere Aars Erfaringer viser, at dette Stofs Forhold overfor Jordbund og Plantevækst i høj Grad er betinget af de Fænomener i Jordbunden, som vi benævner Kationbytningsprocesserne. Studiet af disse Processer er derfor af største Vigtighed for at komme til Forstaaelse af de Problemer, som er knyttet til en Bestemmelse af Jordens Kaliumbehov.

Denne Afhandling er derfor tredie Led i en Serie Afhandlinger under Fællestitlen: »Kationombytning i Jorden«, hvoraf den første udkom i 1935 og var forfattet af *K. A. Bondorff.* (7). Der blev i den gjort Rede for de grundlæggende Principper for Bestemmelsen af det ombyttelige Kalium i Jorden og den her anvendte Metode dertil. I den anden Afhandling, der kom i 1937 ved *K. A. Bondorff* og *P. Damsgaard-Sørensen* (8), gives der en foreløbig Oversigt over Sammenhængen mellem den kemiske Analyses og Markforsøgenes Resultater.

Grundtanken i disse Undersøgelser, der er at bedømme Jordens Evne til at stille Kalium til Raadighed for Plantevæksten ud fra Jordens Indhold af ombyttelige Kaliumioner, viste sig hurtigt saa god, at man ikke tog i Betænkning straks at gaa over til at udføre saadanne Bestemmelser for praktiske Jordbrugere og paa Grundlag af Analysetallenes Sammenhæng med Markforsøgenes Resultater vejlede i Brugen af Kaligødning. Et

for hvert Aar stigende Antal Analyser viser, at ogsaa de praktiske Landmænd har fundet Metoden brugbar.

Det teoretiske Grundlag for disse Bestemmelser var imidlertid i visse Retninger ufuldkomment især paa Grund af, at Kationbytningsprocessernes rent teoretisk-kemiske Forhold bl. a. de Love, efter hvilke de forløber, kun var kendt i utilstrækkelig Grad. Der viste sig derfor ogsaa forskellige Vanskeligheder baade ved Bestemmelsen af de ombyttelige Kaliumioners Mængde og ved Vurderingen af Analysetallenes Betydning under varierende Dyrkningsforhold.

Arbejdet med Spørgsmaalets teoretiske Side fortsattes derfor, og da Manglen paa Kendskab til Kationbytningens Teori i Virkeligheden var en Hindring for at komme videre, blev dette Problem taget op til nærmere Undersøgelse.

Beretningen om denne Undersøgelse udgør første Halvdel af nærværende Afhandling, som derfor er af næsten rent teoretisk Natur, dog uden at Undersøgelsens praktiske Formaal nogensinde er tabt af Syne. Undersøgelserne er som Følge heraf kun ført saa vidt, som det var nødvendigt for Opnaaelsen af Formaalet. Det er da ogsaa lykkedes at komme til Resultater, der giver Mulighed for en bedre Forstaaelse af Kaliumionernes jordbundskemiske Forhold og derfor tillige Mulighed for en Forbedring af Analysemetoden samt for en bedre Udnyttelse af den i Praksis.

I Afhandlingens anden Halvdel er de vundne teoretiske Erfaringer bragt til Anvendelse paa en enkelt af de foreliggende Opgaver, nemlig den, at søge den rent analytiske Bestemmelse af de ombyttelige Kaliumioner i Jord forbedret. Dette har ført til en ændret Fremgangsmaade ved Analysen, der allerede er bragt i Anvendelse i Laboratoriets daglige Drift.

De nye Erfaringer vil ogsaa kunne anvendes ved de videre Undersøgelser af de ombyttelige Kaliumioners Betydning som Vækstfaktor og hvilken Værdi, deres Mængder tilkommer under varierende Forhold i Marken. Et Par Spørgsmaal i Forbindelse hermed er kort omtalt i Slutningen af Arbejdet. Da hele Sagen imidlertid er saa omfattende, ja i Virkeligheden af uoverskueligt Omfang, vil den sandsynligvis blive Genstand for videre Behandling i kommende Afhandlinger og nærværende Arbejde gør derfor ogsaa kun Krav paa at blive betragtet som et beskedent Bidrag til Sagens Løsning.

Det tilgængelige Kalium.

Begrebets historiske Udvikling.

Man kan sikkert gaa ud fra, at lige saa længe, man har været klar over, at Forekomsten af Grundstoffet Kalium i for ringe Mængde i Jordbunden kunde være Aarsag til svigtende Frugtbarhed af den dyrkede Jord, har man næret Ønske om at finde en Metode, ved hvilken man ved en Undersøgelse af Jorden kunde bestemme, om den var i Stand til at stille tilstrækkelig meget Kalium til Raadighed for en kommende Afgrøde. I Tilfælde af et ugunstigt Udfald af denne Prøve, skulde den helst ogsaa kunne besvare Spørgsmaalet om, hvor megen Gødning det da var nødvendigt at tilføre Jorden for at sikre Jorddyrkeren det bedst mulige økonomiske Resultat af hans Avl.

Dette Ønskes fulde Opfyldelse kan naturligvis aldrig naas. Som Følge af hele Spørgsmaalets uhyre komplicerede Natur vil selv de mest forfinede og omfattende Undersøgelsesmetoder aldrig med fuld Sikkerhed kunne forudsige Gødskningens endelige økonomiske Resultat allerede ved Saatid. Ved en Undersøgelse af de Faktorer, som spiller Hovedrollen for Planternes Forsyning med Næringsstoffer, i dette Tilfælde Kalium, kan der dog opnaas væsentlig større Sikkerhed, end man kan uden en saadan Undersøgelse, og derfor har disse Undersøgelser deres store Betydning.

Den mest betydende Faktor for Planternes Forsyning med Kalium mente man til at begynde med at have i Jordens totale Indhold af Kalium. Man blev dog efterhaanden klar over, at der ikke var nogen tydelig Sammenhæng mellem denne Størrelse og Planternes Reaktion overfor Gødskning med Kaliumforbindelser, som maaltes ved Dyrkningsforsøg paa den undersøgte Jord. En Bedømmelse af Jordens Evne til at forsyne Planterne med Kalium kunde derfor ikke baseres alene paa en Bestemmelse af Jordens totale Indhold af Kalium. Denne Bestemmelse kunde endog i mange Tilfælde føre til vildledende Resultater. Man blev derfor tvunget til at antage, at kun en Del af det Kalium, der fandtes i Jorden, var virksomt som Plantenæringsstof. Denne Del betegnedes som det tilgængelige Kalium, medens Resten altsaa maatte betegnes som utilgængeligt.

Problemet for den kemiske Jordbundsundersøgelse blev derfor at finde en Metode, som vilde være i Stand til at skille det tilgængelige fra det utilgængelige, og der er i Tidens Løb med mere eller mindre Held forsøgt et meget stort Antal forskellige Fremgangsmaader. Metoderne, man benyttede til denne Adskil-

lelse, var for det meste de samme, som benyttedes ved Adskillelsen af tilgængelig og utilgængelig Fosforsyre, idet man overfor de to Næringsstoffer i det store og hele anlagde de samme teoretiske Synspunkter. Disse var i Reglen knyttet til visse Forestillinger om, at Planterødderne udskiller Syrer, som kunde virke opløsende paa Næringsstofferne i Jordbunden. Behandlinger med saavel organiske som uorganiske Syrer i varierende Udførelsesformer udgør derfor Hovedparten af de foreslaaede Metoder.

I de fleste Tilfælde har man altsaa ved Undersøgelser af Jord bestemt Indholdet af begge de nævnte Næringsstoffer i samme Jordudtræk uden at tage Hensyn til, at een Ekstraktionsmetode kunde tænkes at give rigtige Værdier for det ene Stof, og at en anden maaske burde bruges ved Bestemmelsen af det andet Stofs Tilgængelighed.

Jordens Ionbytningsevne.

Med vort nuværende Kendskab til Jordens kolloidale Egenskaber og især dens Evne til at udveksle Ioner, fortrinsvis Kationer, med en tilsat Saltopløsning, kan denne Lighed i Betragtningsmaade overfor Kalium og Fosforsyre ikke mere opretholdes.

Æren for at have opdaget Jordens Evne til at udveksle Stoffer (Ioner) med en tilsat Opløsning tillægges i de fleste Litteraturoversigter Englænderen *Way,* der i 1860 offentliggjorde et Arbejde om dette Fænomen (48). Der er dog næppe Tvivl om, at andre Jordbundskemikere allerede før den Tid havde iagttaget lignende Processer; f. Eks. beretter *Forchhammer* i 1850 (13) om nogle Undersøgelser, der viste, at Ler kunde udveksle Kalcium og Magnium med Havvand.

Jordens Ionbytningsevne viser sig derved, at hvis man f. Eks. sætter en Opløsning af et Kaliumsalt til Jorden, vil den optage en Del af Opløsningens Kalium. I Stedet afleverer den andre Ioner til Opløsningen; ved en almindelig Agerjord vil det i Reglen hovedsagelig være Kalciumioner, der afleveres, og Ombytningen sker altid i et saadant Forhold, at der er Ækvivalens mellem de afgivne og de optagne Ioner.

Ved de her i Landet forekommende Jordtyper deltager de negative Ioner enten slet ikke eller kun i ringe Grad i Ombytningen, og Processen kaldes derfor en Kationbytning. Allerede *Way,* altsaa før Ionteoriens Fremkomst, var klar over, at kun den basiske Del af det tilsatte Salt deltog i Ombytningen, og

man kaldte den derfor en Baseombytning, en Benævnelse, der ofte bruges endnu.

Man siger ogsaa, at de ombyttelige Kationer er »adsorberede« af Jorden. Denne Benævnelse stammer ligeledes fra ældre Tid, idet man betragtede Ionbytningsreaktionerne under samme Synsvinkel som de Processer, ved hvilke neutrale Molekyler adsorberes til Stoffer med stor Overflade, f. Eks. Luftarter til Benkul; Processer, som især er undersøgt af *Freundlich* og Medarbejdere (14).

Enkelte Forfattere, f. Eks. *Vageler,* bruger Betegnelsen »sorberede« Kationer. Dette er dog uheldigt, idet Benævnelsen Sorption i Kolloidkemien benyttes for Processen af en ganske anden Art (Kapillarkondensation, se f. Eks. *Palitzsch* (38)).

Kendskabet til denne Evne, der ofte kaldes Jordens zeolitagtige Karakter efter Zeolitterne, som er naturligt forekommende Silikater, der besidder Evnen til Kationbytning i særlig høj Grad, er fremkommet gennem en lang Række Forskeres Arbejde. Af de ældre maa især nævnes *van Bemmelen, Gedroiz* og *Hissink,* og senere har særlig *Wiegner* og *Mattson* ydet store Bidrag til Forstaaelsen af Processerne.

Tilbageholdelsen af Næringsstofferne.

De nyere Anskuelser med Hensyn til Jordens fysiske og kemiske Forhold tvinger os til, som f. Eks. *Møller* (34) har gjort, i nogen Grad at skelne mellem to Former for Plantenæringsstoffernes Fastholdelse i Jordbunden, nemlig Udvekslingstilbageholdelse og Udfældningstilbageholdelse.

Udvekslingstilbageholdelsen skyldes Ionbytningen og finder især Sted, naar det drejer sig om Næringsstoffer, der optræder i Jordvædsken som positive Ioner.

Udfældningstilbageholdelsen skyldes Udfældning af de paagældende Næringsstoffer derved, at de danner tungtopløselige Forbindelser med andre Stoffer, som findes i Jorden.

Formen for et Næringsstofs Tilbageholdelse i Jorden har ikke alene Betydning for i hvor høj Grad, det er tilbøjeligt til at gaa tabt ved Udvaskning, men er ogsaa af væsentlig Betydning for, hvor godt Planterne er i Stand til at tilegne sig det paagældende Næringsstof, idet Jorden ved at fastholde Næringsstoffet mere eller mindre stærkt faktisk kommer til at optræde som Planternes Konkurrent ved Fordelingen af Næringsstoffet mellem Planter og Jord.

Naar man derfor ad kemisk Vej søger at bestemme Tilgængeligheden af et Stof, vil Formen for dets Tilbageholdelse være i væsentlig Grad bestemmende for hvilken Metode, der skal vælges.

Selv om der næppe bestaar noget helt skarpt Skel mellem de to Former for Tilbageholdelse, og selv om et Næringsstof udmærket godt kan tænkes fastholdt paa begge Maader, kan det dog i Hovedsagen betragtes som givet, at Kalium, der kun optræder i Jordvædsken som Kaliumion, fastholdes ved Udveksling. Fosforsyren derimod optræder i Reglen i Form af forskellige Anioner, der kan udfældes af Fe^{+++}, Al^{+++}, Ca^{++} og andre i Jorden forekommende Stoffer. Helt kan der dog ikke ses bort fra, at ogsaa Fosforsyren kan tilbageholdes ved Udveksling, men selv da bliver det dog negative Ioner, den skal byttes med, medens Kalium maa byttes ud mod positive Ioner.

Det er ved Udarbejdelsen af kemiske Metoder nødvendigt at rette sig efter dette, og skal der udarbejdes en Metode til Bestemmelse af det tilgængelige Kalium, kan det derfor ikke nytte, at man vil forsøge at udarbejde en Metode, der samtidig kan benyttes til en Bestemmelse af den tilgængelige Fosforsyre. De to Næringsstoffers jordbundskemiske Forhold er saa vidt forskellige, at Chancen for at finde en Ekstraktionsmetode, der i samme Udtræk tillader baade Bestemmelse af Kalium og Fosforsyre, maa anses for at være minimal.

De ombyttelige Kaliumioner.

De Kaliumioner, der findes bundet til Jordkolloiderne i ombyttelig Tilstand, kan kun bringes ud i Jordopløsningen igen ved, at de ombyttes med andre positive Ioner. Et saadant Byttemiddel har Planterne dog altid. Ved deres Rodaandedræt producerer de Kuldioxyd, og Jordens Mikroorganismer hjælper dem tillige med en ret antagelig Produktion af denne Luftart. Kuldioxydet bliver i Berøring med Vand delvis til Kulsyre, der igen fraspalter flere eller færre Brintioner, alt efter Opløsningens Reaktion. De adsorberede Kaliumioner vil derfor, hvis Jordvædskens Kaliumkoncentration falder, f. Eks. ved at Planterne optager Kalium, kunne ombyttes enten med de nylig frigjorte Brintioner eller ogsaa med andre Kationer, som ogsaa i første Omgang er blevet frigjorte af de fra Planterne stammende Brintioner.

Da Ombytningsprocesserne har vist sig at være hurtigt forløbende, vil det sige, at alle Kaliumioner, som befinder sig i ombyttelig Tilstand, i Realiteten ogsaa er tilgængelige, idet de altid, naar der blot er andre Kationer at bytte med, vil kunne frigøres og optages af Planterne, forudsat at ikke andre Forhold hindrer en saadan Optagelse.

Jordens Kaliumindhold kan da deles i tre Grupper, nemlig: 1) det, der findes som Kationer i Jordvædsken, 2) de ombyttelige Kaliumioner paa Jordkolloiderne, og 3) det ikke ombyttelige Kalium, der for Størstedelen er bundet som Bestanddele af Krystalgitrene i Jordens Silikatpartikler.

Det, der tilhører de to første Grupper, maa anses som tilgængeligt for Planterne, mens den tredie Gruppe maa regnes for utilgængelig. Ved Forvitring sker der dog stadig en Overgang fra den sidste Gruppe til de to første, og den Mængde Kalium, som findes i Grupperne 1 og 2 er derfor heller ikke uafhængig af Jordmineralernes Sammensætning, men Mineralernes Forvitringshastighed spiller dog en større Rolle end deres procentiske Indhold af Kalium.

At bestemme Mængden af tilgængeligt Kalium i en given Jord bliver altsaa ensbetydende med at skille Gruppe 1 og 2 fra Gruppe 3, og Opgaven bliver da at finde en passende Metode til Bestemmelse af de ombyttelige Kaliumioner. En Adskillelse af de to første Grupper, det opløselige og det ombyttelige, som f. Eks. foretages af *Vageler* (44), er uden Betydning. Hvor meget, der findes af den ene eller den anden Slags, vil altid afhænge af Forsøgsomstændighederne, kun Summen af de to Kaliumformer vil være nogenlunde veldefineret. Mængden af vandopløseligt Kalium — taget i praktisk Forstand — er i Reglen ogsaa meget lille i Forhold til Indholdet af ombytteligt Kalium, naar Talen er om normale Agerjorder her i Landet. Der ses derfor i det følgende ganske bort fra Forskellen mellem de to Grupper. De bestemmes under et og benævnes slet og ret det ombyttelige Kalium, uanset om en Del af det eventuelt kunde trækkes ud ved en Behandling af Jorden med rent Vand.

Bestemmelser af det ombyttelige Kalium udføres allerede i stor Stil saavel herhjemme som i Udlandet. Selv om Metoderne, der anvendes ved disse Bestemmelser, i det væsentlige er udarbejdet paa rent empirisk Grundlag, og det derfor ikke helt er muligt at overskue, i hvor høj Grad de fundne Resultater er behæftede med Fejl, har Sammenligninger mellem saadanne

Analyseresultater og Virkningen af Kaligødning i Markforsøg paa de analyserede Jorder vist, at den Slags Bestemmelser er meget værdifulde som Vejledning for en rationel Gødningsanvendelse.

---

1. Hovedafsnit.

Kationbytningsprocesserne.

A. Historisk Oversigt.

Permutitundersøgelserne.

Det vil ikke være nødvendigt i denne Afhandling detailleret at diskutere hele den Samling Arbejder, som ligger til Grund for vor nuværende Viden om Kationbytningsprocesserne. Der foreligger nemlig allerede omfattende Litteraturoversigter f. Eks. af *Wiegner* (50) (52), *Jenny* (22), *Rothmund* og *Kornfeld* (41), *Weisz* (49), samt paa Dansk af *Bondorff* (7) og *Møller* (34), saa en ny Oversigt vil kun blive en unødvendig Gentagelse. Her skal derfor kun nævnes de vigtigste Forsøg paa at finde Love, som kvantitativt kan beskrive Ionbytningsprocessernes Forløb.

Agerjord og andre naturligt forekommende Ionbyttere er ikke videre veldefinerede i deres Sammensætning. De har desuden ikke nogen særlig stor Ombytningskapacitet, d. v. s. at den Mængde Kationer, som kan ombyttes pr. g Stof — og i Reglen maales i Milliækvivalenter (af *Møller* (34) ogsaa benævnet Ionbytterens »Flade«) — er forholdsvis lille. Desuden er Ler eller Humus ubehagelige at arbejde med i Laboratoriet, idet Filtreringer og andre Operationer er besværlige.

Dette har bevirket, at man i Reglen ved Undersøgelse af Ionbytningsprocesser har benyttet kunstigt fremstillede Aluminiumsilikater, de saakaldte Permutitter. De er i deres simpleste Form Blandinger af Silikater, der har Sammensætningen:

$$Na_2O,\ Al_2O_3,\ n\,Si\,O_2,\ m\,H_2O,$$

hvor n og m er hele Tal fra 2 og opefter. Disse Silikater er, naar de bringes i Forbindelse med en Saltopløsning, i Stand til at ombytte al deres Natrium med andre Kationer, uden at Permutitten derved ændrer sin ydre Form. Reaktionen er altsaa en saakaldt topokemisk Reaktion. Permutitternes kemiske Sammensætning er især undersøgt af *Gruner* (17).

Teknisk har saadanne Permutitter fundet Anvendelse ved Vandrensning. Hertil bruges ogsaa Permutitter, der er fremstillet ved Hærdning af naturligt forekommende Ionbytttere, især Ler. En saadan er f. Eks. den kunstige Natrolith, der anvendtes som Forsøgsmateriale af *Møller* (34). Den er fremstillet ved Brænding af Keuperler.

Ionbytningsprocessens matematiske Beskrivelse.

Til at beskrive Ionbytningens Forløb ved forskellige Blandingsforhold og Koncentrationer af de byttende Ioner benyttede man først den af *Freundlich* angivne »Adsorbtionsisoterme«:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{p}} \qquad (1)$$

hvor $\frac{x}{m}$ er adsorberet Mængde af et Stof pr. g Adsorbens, c er Koncentrationen af Saltopløsningen, der er i Ligevægt med det adsorberende Stof, medens k og $\frac{1}{p}$ er Konstanter.

Denne Ligning blev især benyttet af *Wiegner* og hans Medarbejdere. Efter at det var bleven klart, at Fordelingen af Ioner mellem Permutit og Opløsning, i hvert Fald, naar det drejede sig om monovalente Ioner, inden for meget store Omraader var uafhængig af Fortyndingen, ændredes Formlen til:

$$y = k \cdot \left(\frac{c}{a \div c}\right)^{\frac{1}{p}} \qquad (2)$$

hvor c, k og $\frac{1}{p}$ har samme Betydning som i Ligning (1), mens a er den tilsatte Opløsnings Koncentration, y er Mængden af udvekslet Ion pr. g Permutit.

Disse Ligninger gælder for Tilsætning af en Opløsning indeholdende een Slags Kationer til en Permutit, der ogsaa kun indeholder een Slags Kationer i ombyttelig Tilstand, men forskellige fra de tilsatte. De dækker indenfor visse Grænser de eksperimentelle Data ganske godt og er derfor anvendelige som Interpolationsformler, ligesom de opnaaede Konstanter meget vel kan give visse Oplysninger om de to Ioners indbyrdes Forhold. Ligningerne maa dog anses for utilfredsstillende hovedsagelig af den Grund, at de ikke angiver nogen øverste Grænse for de ombyttelige Ioners Mængde.

De to Ligninger (1) og (2) fremkom som Følge af en overvejende fysisk Betragtningsmaade overfor Processerne. Andre Forskere anlagde mere kemiske Synspunkter, og som Repræsentant for disse kan nævnes *Gans* (15), der opstillede Formlen:

$$k = \frac{x}{m \cdot n \div x} \cdot \frac{g \div a}{a} \qquad (3)$$

hvor k er en Ligevægtskonstant, x den adsorberede Mængde Kation, m Permutitmængden i g, n den totale Ombytningsevne pr. g, g den tilsatte Mængde af fortrængende Ion ved Forsøgets Begyndelse, og endelig er a Mængden af den fortrængte Ion i Ligevægtstilstanden.

En Formel af lignende Karakter er benyttet af *Rothmund* og *Kornfeld* (41), nemlig:

$$\frac{x}{n \div x} = k \cdot \left(\frac{a \div x}{b + x}\right)^p \qquad (4)$$

Af Hensyn til, at denne Ligning ofte omtales i det følgende, vil vi skrive den paa en anden Maade:

$$\frac{(A)}{(B)} = k \cdot \left(\frac{[A^+]}{[B^+]}\right)^p \qquad (5)$$

Her betyder A og B to monovalente Kationer. De runde Parenteser betyder disse Ioners Mængder paa Permutitten angivet i Milliækvivalenter (mækv.) pr. g Permutit. De kantede Parenteser angiver deres molære Koncentrationer i Opløsningen. Om man giver de opløste Mængder af Kationerne som deres Koncentrationer eller deres absolutte Mængde i Millimol er imidlertid i dette Tilfælde ligegyldigt, da kun Forholdet mellem dem er af Betydning.

Formlerne (3), (4) og (5) er at betragte som Forsøg paa at anvende den almindelige kemiske Massevirkningslov, men i Ligning (5) er denne empirisk korrigeret med Potensen p for at kunne passe til de eksperimentelle Data.

I det allerede nævnte Arbejde af *Møller* (34) mener denne at kunne vise, at den i Ligning (5) anvendte Korrektion (Potensen p) ikke er nødvendig, naar det drejer sig om Bytninger af to monovalente Kationer, vel at mærke, naar Processen sker i fortyndede Opløsninger, og der maa regnes med Ionernes Aktiviteter i Stedet for deres Koncentrationer. Med Natrolith som Forsøgsmateriale vistes, at ved Ombytningen af Kaliumioner med Ammoniumioner og Ammoniumioner med Sølvioner kunde der

tilsyneladende opnaas tilfredsstillende Konstans for Massevirkningskonstanten k i Ligningen:

$$k = \frac{(A) \cdot a_{B^+}}{(B) \cdot a_{A^+}} \qquad (6)$$

hvor a_{A^+} og a_{B^+} er Aktiviteterne af henholdsvis A^+ og B^+ i Ligevægtsopløsningerne.

Rothmund og *Kornfeld*'s Resultater lader sig dog ikke fuldstændig klare ved en Erstatning af Koncentrationer med Aktiviteter. Dette gælder f. Eks. for en Række Forsøg, hvor Sølvioner byttes med Natriumioner, og de større Afvigelser her, har *Møller* forsøgt at forklare ved en Antagelse af, at Sølvionen dannede en »tungtopløselig« Forbindelse med Permutitten. I Modsætning til disse betragter *Møller* de lettere ombyttelige Ioners Forbindelse med Permutitten som »letopløselig« analog med et letopløseligt Salt. Dette Spørgsmaal vil vi vende tilbage til senere.

Møller og flere andre har ogsaa vist, at lignende Formler kan benyttes for Ombytninger af monovalente og divalente Kationer. Man gør i denne Forbindelse naturligvis opmærksom paa, at i Massevirkningsligninger til Beskrivelse af den Slags Ionbytninger, maa den monovalente Ions Mængder eller Koncentrationer indgaa i Ligningerne med 2. Potens af deres Værdi f. Eks. saaledes:

$$k = \frac{(A)^2 \cdot a_{B^{++}}}{(B) \cdot a^2_{A^+}} \qquad (7)$$

Møller udførte som Eksempel herpaa Bestemmelser af Konstanter for Ombytningerne af Kalciumioner mod Kaliumioner samt Ammoniumioner mod Kalciumioner.

B. Eksperimentelle Undersøgelser I.
Ionbytningsforsøg med monovalente Kationer.

De anvendte Ionbyttere.

Til de i det følgende omtalte Forsøg anvendtes i de fleste Tilfælde en hvid syntetisk Permutit fra *Deutsche Permutit A/G, Berlin.* Permutitten havde Fabriksbetegnelsen Syntetisk Na-Permutit G. og var i den fra Fabrikken foreliggende Tilstand en næsten ren Natriumpermutit, men den havde dog et kendeligt Indhold af ombytteligt Kalcium samt et Spor af Kalium. Vaskedes den med Vand viste Vaskevandet tillige et ringe Indhold af Sulfat. Kornene var temmelig haarde, glassede

og meget modstandsdygtige overfor mekanisk Sønderdeling. Kornstørrelsen var indtil 2 mm, men Hovedparten var dog af Størrelsen fra 0.2 til 1 mm. De Korn, som var over 0.5 mm knustes, og de fineste Korn sigtedes fra saaledes, at Permutitten, der brugtes til Forsøgene, havde en Kornstørrelse paa ca. 0.2—0.5 mm.

Den raa Permutit omdannedes til rene Kalium-, Ammonium- og Natriumpermutitter ved Behandling med Kloridopløsningerne af de nævnte Kationer. 200 g Permutit tilsattes 500 ml og 2 molær Kloridopløsning og rystedes kraftigt. Efter et Døgns Henstand dekanteredes Opløsningen fra, og en ny Portion Kloridopløsning tilsattes. Dette gentoges i 14 Dage, hvorefter Permutitten vaskedes klorfri med Vand og tørredes. For at fjerne de sidste Rester af Klorid maatte Udvaskningen med Vand gentages et Par Gange efter Tørringen.

Oplukning med koncentreret Saltsyre og kvalitativ Analyse viste, at de saaledes behandlede Permutitprøver, udover den indbyttede Kation, Kiselsyre og Aluminium ikke indeholdt paaviselige Mængder af fremmede Bestanddele, ogsaa Sulfatreaktionen var forsvunden. Ombytningskapaciteten bestemtes paa NH_4-Permutitten direkte ved Destillation med NaOH til 2.105 Millimol pr. g, medens K-Permutitten ved total Udludning med Ammoniumklorid gav 2.04 mmol pr. g. Den rene Na-Permutits bestemtes ligeledes ved Ombytning med Ammonium til 1.98 mmol/g. Permutitter med divalente Kationer fremstilledes ogsaa; disse omtales senere.

I nogle Tilfælde er til Forsøg anvendt den samme Ionbytter, som blev benyttet af *Møller* (34), nemlig »syntetisk« Natrolith fremstillet ved Brænding af Keuperler. Rensningen af den foregik paa samme Maade, som lige er omtalt for Permutit G, men det maa dog bemærkes, at det var umuligt at befri Natrolithen helt for ombytteligt Kalium. Af den kvalitative Analyse fremgik, at den hovedsagelig bestod af sønderdelige Silikater, der ved Oplukning med koncentreret Saltsyre viste sig at indeholde ret betydelige Mængder Kalium, selv naar de ombyttelige Kaliumioner saa godt som muligt var erstattet med andre. Der kunde derfor stadig udbyttes lidt Kalium af NH_4- og Na-Natrolitherne (i Reglen ca. 0.005 mmol pr. g Na-Natrolith ved Behandling med 25 ml 4 molær NaCl). Natrolithen har en meget mindre Ombytningskapacitet end Permutit G; Kapaciteterne var for: Na-Natrolith 0.525 mmol/g, K.-Natrolith 0.547 mmol/g og NH_4-Natrolith 0.595 mmol/g.

Endelig anvendtes i visse Tilfælde en i Laboratoriet fremstillet Na-Permutit. Den fremstilledes ved Fældning af Natriumsilikat med Aluminiumklorid og havde en særlig stor Ombytningskapacitet (3.41 mmol/g). De nærmere Omstændigheder ved denne Fremstilling omtales Side 29. Af denne Permutit fremstilledes en NH_4-Permutit, der viste sig at have en endnu højere Kapacitet, nemlig 3.82 mmol/g.

Forandringer i Ionbytterens Kapacitet ved Ombytning af Kationerne.

Det ses af det foregaaende, at naar man af det samme Grundmateriale fremstiller en Række Ionbyttere med forskellige Kationer bliver disse Permutitters Kapacitet, maalt i Milliækvivalenter (mækv) pr. g ikke, som man maaske vilde vente, den samme for de forskellige Kationforbindelser af samme Ionbytter, men den varierer tydeligt. I visse Tilfælde kan Forskellen i Kapacitet forklares alene ved den Ændring i Ækvivalensvægten, der finder Sted, naar en Kation erstattes med en anden.

Ammoniumforbindelsen af Permutit-G med 2.105 mækv/g har saaledes Ækvivalensvægten 475. Erstattes nu NH_4-Ionen med den 21 g tungere Kaliumion, bliver Ækvivalensvægten 496. Dette svarer til en Kapacitet paa 2.02 mækv/g, hvilket stemmer ret godt overens med de fundne 2.04 mækv/g.

Denne Forklaring slaar dog ikke til overfor Forskellen mellem Kapaciteterne for Na-Permutit G og NH_4-Permutit G, idet Ændringen i Ækvivalensvægten ved Ombytning af Ammonium med Natrium i dette Tilfælde kun skulde ventes at medføre en Kapacitetsændring paa ca. 0.02 mækv/g i Stedet for 0.12, som blev fundet. For den fældede Permutits Vedkommende maatte Ændringen være ca. 0.07 mækv/g, men der er fundet 0.41.

Tabel 1. Analyser af NH_4- og Na-Permutitter.

Permutit	Milligram pr. g Permutit				
	Na_2O	$(NH_4)_2O$	SiO_2	Al_2O_3	H_2O
Na-Permutit G	61.4	—	529.0	115.2	298.0
NH_4-Permutit G	—	54.8	568.8	125.1	252.2
Na-Permutit, fældet .	105.7	—	465.8	196.8	226.0
NH_4-Permutit, » .	—	99.4	513.2	214.5	169.6

For om muligt ogsaa at finde en Forklaring paa disse Divergenser totalanalyseredes 4 af Permutitterne, nemlig Na-Permutit G, NH_4-Permutit G, fældet Na-Permutit og fældet NH_4-Permutit. Resultatet findes i Tabel 1.

Omregnes disse Analysetal i Millimol pr. g findes følgende Tal:

Tabel 2. Analyser af NH_4- og Na-Permutitter.

Permutit	Millimol pr. g: Ombyttelige Kationer	Si	Al	H_2O	Si/Al	mg $Al_2O_3 + SiO_2$ pr. mækv. omb. Kat.
Na-, G	1.98	8.81	2.26	16.53	3.89	325
NH_4- G	2.11	9.48	2.45	14.00	3.87	329
Na-, fældet.	3.41	7.75	3.87	12.65	2.00	194
NH_4, » .	3.82	8.54	4.21	10.62	2.03	191

Af disse Analyser synes det at fremgaa, at Kapacitetsændringerne bedst kan forklares ved de fundne Ændringer i Permutitternes Vandindhold, der muligvis fremkommer ved at de forskellige Kationer tager mere eller mindre Hydratationsvand med dem ved deres Binding til Permutitten, hvilket er i Overensstemmelse med den Erfaring (se f. Eks. hos *Wiegner* eller *Jenny* (22)), at det er den solvatiserede Ions Størrelse og ikke den rene Ions, der er bestemmende for dens Fortrængningsevne. Ændringer i Makroanionens Sammensætning herudover kan ikke konstateres med Sikkerhed, og en Forandring af Permutittens Neutralisationsgrad i Retning af, at Ammoniumpermutitten er mere bassisk end Natriumpermutitten, hvilket ellers var en nærliggende Forklaring paa Forskellen i Kapacitet. synes altsaa heller ikke at have fundet Sted.

Ionbytningsforsøgenes Teknik.

Permutitten afvejedes paa Analysevægt og bragtes over i en 200 ml Erlenmeyerkolbe. Der tilsattes derpaa Opløsning fra justerede Buretter saadan, at den Opløsning, som havde Kation fælles med Permutitten, tilsattes først, og derefter tilsattes saa Opløsningen med den fortrængende Kation. De tilsatte Opløsningers Rumfang og Sammensætning angives ved hver Forsøgsserie.

Kolberne lukkedes med en Gummiprop. Hvor intet andet er nævnt, rystedes de med Haanden 8—10 Gange daglig og

henstod ellers i Laboratoriet ved alm. Stuetemperatur (omtr. 20° C). Forsøgstiden var i Reglen 6—7 Døgn.

Efter Forsøgets Afslutning filtredes eller dekanteredes Opløsningerne fra og analyseredes. I Reglen er kun Koncentrationen af den ene af de deltagende Kationer bestemt, hvorefter Koncentrationen af den anden er beregnet som Differens. Der er dog i adskillige Tilfælde som Kontrol ogsaa udført Bestemmelser af den anden Kations Koncentrationer, men der er derved aldrig konstateret større Afvigelser fra det ifølge Ombytningernes Ækvivalens forventede, end de, som kunde antages at skyldes Analysefejl. I de givne Tabeller er der dog som Grundlag for Beregningerne kun anvendt den Analyserække, som maatte anses for mest paalidelig, f. Eks. hvor NH_4^+ indgik, er Bestemmelsen af Ammonium anvendt ved Beregningen af de øvrige Størrelser i Forsøget.

De anvendte Analysemetoder omtales nærmere i Slutningen af Afhandlingen (Side 130).

Ionbytningsforsøg.

K a l i u m-A m m o n i u m: Det forsøgtes allerførst at reproducere Ombytningskonstanten for Kalium contra Ammonium, som af *Møller,* med Natrolith som Forsøgsmateriale, var bestemt til 1.04 (34, Side 55). Forsøgene med varierende Mængder KCl og NH_4Cl til NH_4-Natrolith gentoges her, og i Gennemsnit af 10 Bestemmelser fandtes $k_{K:NH_4} = 1.05$[1]). Overensstemmelsen med *Møller's* Resultat var altsaa udmærket.

Det var af Betydning at faa konstateret, om en af *Møller* fremsat Formodning, der gik ud paa, at Ionbytningskonstanternes Størrelse skulde være uafhængig af Ionbytterens Natur, virkelig var i Overensstemmelse med de faktiske Forhold. I saa Fald kunde man nemlig anvende de Ombytningskonstanter for forskellige Ionpar, som var bestemt paa kunstige Permutitter, ved Undersøgelser af Jordbundsprocesserne.

Bestemmelserne af $k_{K:NH_4}$ blev derfor gentaget med Permutit G som Forsøgsmateriale og blev udført med 0.1 molære Kloridopløsninger af Kalium og Ammonium i forskellige Blan-

[1]) I Reglen vil k-Værdien her blive anført med Indeks, f. Eks. $k_{A:B}$, saaledes, at naar k er over 1, betyder det, at den førstnævnte Kation er den mest fortrængningsdygtige; er den under 1 er Ionen efter Divisionstegnet den dominerende. I dette Tilfælde er K altsaa en lille Smule mere fortrængningsdygtig end NH_4.

dingsforhold til saavel NH_4-som K-Permutit G. Tabel 3 viser de fundne Resultater, og det er NH_4-Bestemmelserne, som er lagt til Grund for Beregningerne af $k_{K:NH_4}$ efter Ligningen:

$$\frac{(K)}{(NH_4)} = k_{K:NH_4} \cdot \frac{[K^+]}{[NH_4^+]}^{1}) \qquad (7)$$

Tabel 3. Ombytning af Kalium og Ammonium paa Permutit G.

1. NH_4-Permutit (1 g, 2.105 mækv.).

Tilsat ml 0.1 mol.		Milliækvivalenter				
NH_4Cl	KCl	$\|[NH_4^+]\|$	$\|[K^+]\|$	(NH_4)	(K)	$k_{K:NH_4}$
40	10	4.302	0.698	1.803	0.302	1.03
30	20	3.595	1.405	1.510	0.595	1.01
20	30	2.894	2.106	1.211	0.894	1.02
10	40	2.204	2.796	0.901	1.204	1.05
0	50	1.485	3.515	0.620	1.485	0.99
2. K-Permutit (1g, 2.04 mækv.).						
50	0	3.595	1.405	1.405	0.635	1.16
40	10	2.892	2.118	1.118	0.922	1.13
30	20	2.175	2.825	0.825	1.215	1.13
20	30	1.435	3.565	0.565	1.475	1.09
10	40	0.723	4.227	0.277	1.763	1.08

Tilsyneladende er der ikke nogen væsentlig Forskel paa de her fundne k-Værdier og dem, som blev fundet med Natrolith. k-Værdierne fra K-Permutit-Serien er lidt højere end dem, der er fundet med NH_4-Permutit, men i det store og hele viser ogsaa disse Forsøg, at K^+ og NH_4^+ er omtrent lige fortrængningsdygtige.

---

[1]) I Tabellerne vil Betegnelserne $[A^+]$ og $[B^+]$ i Overensstemmelse med almindelig Sædvane kun blive brugt for de paagældende Opløsningers Koncentrationer i Mol (Ækvivalenter) pr. Liter. Hvor der i Stedet for Koncentrationerne er givet det absolutte Indhold i Systemet i Millækvivalenter bruges Betegnelsen $|[A^+]|$ og $|[B^+]|$. For de til Ionbytteren bundne Kationers Vedkommende betyder (A) og (B) Indholdet af henholdsvis A og B i Millimol (Milliækv.) pr. g Ionbytter, medens ((A)) og ((B)) er det Antal Millimol af A og B, som er bundet til hele den Mængde Ionbytter, som er i Arbejde.

Eks.: I Forsøgene med NH_4-Natrolith i Tabel 4, er der anvendt 2 g Ionbytter i 50 ml Opløsning. Ved Forsøg 1 er der fundet $|[NH_4^+]| = 0.848$, $[Ag^+]| = 4.148$, $((NH_4)) = 0.842$ og $((Ag)) = 0.848$. I dette Tilfælde bliver da $[NH_4^+] = 0.01696$ og $[Ag^+] = 0.08296$, $(NH_4) = 0.171$ og $(Ag) = 0.424$.

Ammonium—Sølv. Et lignende Forsøg blev udført med NH_4-Permutit G og $AgNO_3$ + NH_4NO_3-Opløsninger for at undersøge om den af *Møller* bestemte Konstant for Bytningen af Ammonium med Sølv ogsaa kunde overføres fra Natrolith til Permutit G.

Bestemmelserne, der udførtes analogt med de foregaaende, gav de i Tabel 4 anførte Resultater:

Tabel 4. Ombytning af Sølv og Ammonium paa Permutit G og Natrolith.

Tilsat ml 0.1 mol. NH_4NO_3	Tilsat ml 0.1 mol. $AgNO_3$	Milliækvivalenter $\|[NH_4^+]\|$	$\|[Ag^+]\|$ best.	$\|[Ag^+]\|$ ber.	$((NH_4))$	$((Ag))$	$k_{NH_4:Ag}$
1. NH_4-Permutit G (1 g, 2.105 mækv.).							
0	50	1.604	3.412	3.396	0.501	1.604	0.66
10	40	2.384	2.607	2.616	0.721	1.384	0.57
20	30	3.103	1.890	1.897	1.002	1.103	0.55
30	20	3.810	1.184	1.190	1.295	0.810	0.50
40	10	4.492	0.510	0.508	1.613	0.492	0.39
2. NH_4-Natrolith (2g, 1.190 mækv.).							
0	50	0.848	4.148	4.152	0.342	0.848	1.24
10	40	1.644		3.356	0.546	0.644	1.21
20	30	2.488		2.512	0.650	0.540	1.31
30	20	3.346		1.654	0.844	0.346	1.73
40	10	4.166	0.827	0.834	1.024	0.166	1.98

Det ses straks, at de fundne $k_{NH_4:Ag}$-Værdier er i aabenbar Modstrid med de af *Møller* fundne. *Møller* fandt med Natrolith $k_{NH_4:Ag}$-Værdier paa ca. 2.5, d. v. s., at NH_4-Ionerne var de mest fortrængningsdygtige. Ved Permutit G har Sølvionerne været stærkere end Ammoniumionerne, idet $k_{NH_4:Ag}$ i alle Tilfælde er under 1. Desuden er der i Tabel 4, ligesom i *Rothmund* og *Kornfelds* Forsøg med de to Kationer, en tydelig »Gang« i k-Værdierne i Retning af stærkere Binding til Permutitten, jo mindre der findes af den paagældende Kation.

Da Resultaterne var i saa stærk Modstrid med Natrolith-Konstanterne, gentoges Forsøget ogsaa med denne Ionbytter. Der anvendtes 2 g NH_4-Natrolith (1.190 mækv.). Reaktionstiden forhøjedes til 50 Døgn, og Resultaterne findes ligeledes i Tabel 4. Ogsaa i disse Forsøg viser Natrolith et andet Forhold overfor de to Kationer end Permutit G, idet $k_{NH_4:Ag}$ i alle Tilfælde er

over 1, altsaa svarende til *Møller's* Resultater. De er dog alle mindre end dem, *Møller* fandt, hvilket muligvis skyldes den længere Reaktionstid, og at de to Natrolithprøver ikke er helt identiske.

I Tabel 4 er der ogsaa uden Tvivl »Gang« i k-Værdierne. I begge de to Forsøgsserier bestemtes foruden $[NH_4^+]$ ogsaa $[Ag^+]$ ved Titrering efter *Mohr,* og der fandtes ingen Tilfælde, hvor Ombytning ikke var sket i ækvivalente Mængder.

K a l i u m—N a t r i u m: Den omtalte »Gang« træder endnu tydeligere frem, naar man forsøger at bestemme k-Værdierne for Bytning af to Ioner med meget forskellig Fortrængningsevne.

Der udførtes med Permutit G som Forsøgsmateriale en Række Bestemmelser af $k_{K:Na}$. Denne k-Værdi er af stor Betydning for Jordbundskemien, idet en Mængde af de mest benyttede Metoder til Bestemmelse af ombyttelige Kaliumioner i Jord er baseret paa en Behandling af Jorden med Natriumsaltopløsninger.

Der er, som det ses, udført Bestemmelser med baade K-Permutit G og Na-Permutit G som Udgangsmateriale, og Forsøgenes Resultater er opført i Tabel 5.

De fundne k-Værdier varierer her saa meget, at $k_{K:Na}$ ikke mere kan betragtes som en Konstant, idet den ændrer sig

Tabel 5. Ombytning af Kalium og Natrium paa Permutit G.

Tilsat ml 0.1 mol. KCl	NaCl	Milliækvivalenter [K+]	[Na+]	(K)	(Na)	$\frac{[K^+]}{[Na^+]}$	$k_{K:Na}$
1. K-Permutit (1 g, 2.04 mækv.).							
40	10	4.11	0.89	1.93	0.11	4.62	3.8
30	20	3.22	1.78	1.82	0.22	1.81	4.6
20	30	2.35	2.65	1.69	0.35	0.89	5.5
10	40	1.53	3.47	1.51	0.53	0.44	6.5
0	50	0.83	4.17	1.21	0.83	0.19	7.2
2. Na-Permutit (1 g, 1.98 mækv.).							
50	0	3.40	1.60	1.60	0.38	2.12	2.0
40	10	2.52	2.48	1.48	0.50	1.01	3.0
30	20	1.75	3.25	1.25	0.73	0.54	3.2
20	30	0.97	4.03	1.03	0.95	0.24	4.5
10	40	0.39	4.61	0.61	1.37	0.09	5.3

betydeligt med Forholdet mellem de to Kationer i begge Serier, idet $k_{K:Na}$ stiger, naar $[K^+]$ falder, og omvendt.

Ammonium—Natrium. Ombytningerne af Ammonium og Natrium viser Forhold, der er ganske analoge med dem, som fandtes ved K-Na-Undersøgelserne. Der blev ved Bestemmelserne af $k_{NH_4:Na}$ benyttet 1 g NH_4-Permutit G eller 1 g Na-Permutit G. For at vise, at ogsaa Natrolith giver varierende k-Værdier udførtes tillige en Serie Forsøg med NH_4-Natrolith, af hvilket der p. Gr. a. den lille Kapacitet anvendtes 4 g (2.58 mækv.). Alle Ammonium-Natrium-Forsøgene findes i Tabel 6.

Tabel 6. Ombytning af Ammonium og Natrium paa Permutit G og Natrolith.

Tilsat ml 0.1 mol. NH_4Cl	Tilsat ml 0.1 mol. NaCl	Milliækvivalenter $[NH_4^+]$	Milliækvivalenter $[Na^+]$	Milliækvivalenter $((NH_4))$	Milliækvivalenter $((Na))$	$\frac{[NH_4^+]}{[Na^+]}$	$k_{NH_4:Na}$
1. NH_4-Permutit G (1 g, 2.105 mækv.).							
40	10	4.115	0.885	1.990	0.115	4.65	3.7
30	20	2.224	1.776	1.871	0.224	1.81	4.6
20	30	2.380	2.620	1.725	0.380	0.91	5.0
10	40	1.555	3.445	1.550	0.555	0.45	6.2
0	50	0.850	4.150	1.255	0.850	0.21	7.2
2. Na-Permutit G (1 g, 1.98 mækv.).							
50	0	3.380	1 620	1.620	0.360	2.08	2.2
40	10	2.554	2.446	1.446	0.534	1.04	2.6
30	20	1.748	3.252	1.252	0.728	0.54	3.2
20	30	1.032	3.968	0.968	1.012	0.26	3.7
10	40	0.410	4.590	0.590	1.390	0.09	4.8
3. NH_4-Natrolith (4 g, 2.38 mækv.).							
40	10	4.067	0.933	2.313	0.067	4.37	7.9
30	20	3.140	1.860	2.240	0.140	1.69	9.5
20	30	2.243	2.757	2.137	0.243	0.81	10.8
10	40	1.437	3.563	1.943	0.437	0.41	11.0
0	50	0.716	4.248	1.664	0.716	0.17	13.9

De tre Serier viser alle varierende k-Værdier; smaa k-Værdier ved høje Ammoniumkoncentrationer, som stiger efterhaanden som $[Na^+]$ stiger. Natrolithen danner ingen Undtagelse, men det er tydeligt, at den gør større Forskel paa Ammonium og Natrium end Permutit G.

De varierende k-Værdier.

Alle Forsøg paa at forklare den »Gang«, som k-Værdierne udviser, ved Analysefejl gav negative Resultater. Tilstedeværelsen af saadanne kunde ikke konstateres selv efter en meget omhyggelig Efterprøvning af de forskellige mulige Fejlkilder.

En Formodning om, at der eventuelt kunde dannes Forbindelser mellem Permutitten og den ene eller den anden af Kationerne, saaledes at nogle af disse blev bundet i en Tilstand, hvor de ikke mere var ombyttelige, maatte ogsaa forkastes; for det første, fordi der aldrig kunde konstateres sikre Afvigelser fra Princippet for de ækvivalente Ombytninger, og for det andet, fordi alle de Ioner, som blev byttet ind, altid kunde fjernes ved Udvaskning med en Opløsning af en anden Kation. F. Eks. kunde alle K- eller NH_4-Ioner fjernes fra Permutit G med NaCl-Opløsning og alle Na-Ioner med KCl eller NH_4Cl.

Hvis man stiller de fundne k-Værdier op i et Koordinatsystem som Funktion af Forholdet mellem de byttende Ioners Koncentrationer i Ligevægtsopløsningen, skulde man, hvis Ligningen:

$$\frac{(A)}{(B)} = k_{A:B} \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (8)$$

var gældende, finde dem repræsenterede ved en Linie parallel med Abscisseaksen. Dette er altsaa ikke Tilfældet undtagen for K-NH_4-Forsøgene. I alle de øvrige Forsøg faas Kurver af den i Fig 1 viste Facon. Fig. 1 gengiver $k_{K:Na}$-Værdierne fra Bytningen af Kalium med Natrium ved K-Permutit G (Tabel 5. 1. Stk.).

Undersøger man de i Litteraturen forekommende Ionbytningsforsøg, og om fornødent, omregner dem efter Ligning 8. vil man finde, at Kurveformen i Fig, 1 er karakteristisk for langt det største Antal Bestemmelser. Man finder saadanne Kurver hos *Wiegner,* hos *Rothmund* og *Kornfeld,* hos *Gans, Jenny, Vageler* og mange andre.

Ved en Gennemgang af, hvorledes forskellige systematiske Fejl vil indvirke paa k-Værdiernes »Gang«, vil man imidlertid se, at den Slags Fejl ligesaa ofte maa ventes at føre til en »Gang« i modsat Retning eller give Kurver med Maximum eller Minimum for bestemte Forhold mellem de to Ioners Mængde i Opløsningen.

I Litteraturen findes adskillige Eksempler paa saadanne

Kurver med afvigende »Gang«, men de er alligevel forholdsvis sjældne, og det kan som oftest paavises, hvor Fejlen ligger, f. Eks. røbes den af Analyser, som viser, at der ved store Mængder af den fortrængende Ion er fortrængt mere end 100 pCt. af det, der ifølge Kapacitetsbestemmelsen har været paa Permutitten. Kapacitetsbestemmelsen har altsaa været for lav eller Analyserne af Opløsningen for høje, og »Gangen« i k-Værdierne er derfor kommet til at gaa i den forkerte Retning.

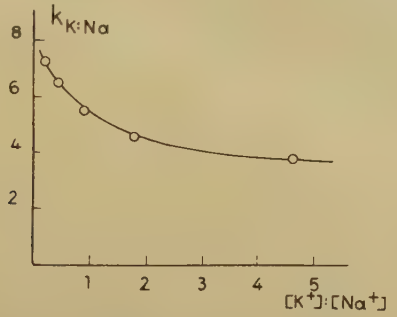

Fig. 1. Sammenhængen mellem k-Værdi og Forholdet $[K^+] : [Na^+]$ ved Ombytning af K med Na paa K-Permutit G.

I 1932—33 udførte *O. J. Olesen* i Landbohøjskolens kemiske Laboratorium en Række ikke publicerede Ionbytningsundersøgelser. Han anvendte en syntetisk Ionbytter »Krystallit«, der var en Na-Permutit af lignende Beskaffenhed som den her brugte Permutit G. Forsøgene var nærmest en Gentagelse af *Rothmund* og *Kornfelds* Eksperimenter, og den af dem opstillede Ligning (5) benyttedes ogsaa ved Bearbejdelsen af Forsøgsresultaterne. Udelades imidlertid Potensen p af Formlen fandtes ogsaa i *Olesens* Forsøg k-Værdier, hvis Bevægelser ganske svarer til dem, som findes ved Forsøg med Permutit G. *Olesen* undersøgte især Ombytningen af Ionparrene Natrium-Ammonium, Natrium-Sølv og Ammonium-Sølv. For det sidste Pars Vedkommende fandtes, at Sølvionen var stærkere fortrængende end Ammoniumionen.

Kurver af den i Fig. 1 viste Form er i det hele taget saa hyppigt forekommende, naar man forsøger at anvende Ligning (6) eller (7) paa de hidtil beskrevne Ionbytningsforsøg, at det synes ganske umuligt at bortforklare dem som beroende alene paa Forsøgsfejl. Det kan desuden vises, at heller ikke

manglende Hensyntagen til Aktivitetsforholdene kan være Aarsagen til den manglende Konstans. Der vendes tilbage til dette Spørgsmaal senere.

Tilbage blev der da kun at undersøge den Mulighed, at manglende Ligevægt mellem Ionbytter og Opløsning skulde være Aarsagen til de foranderlige k-Værdier. Ganske vist maatte man, efter hvad der hidtil foreligger om Ionbytningsprocessernes Reaktionshastighed, anse de anvendte Forsøgstider som fuldt tilstrækkelige, men da der alligevel i visse Tilfælde kunde rejses Tvivl om Paalideligheden af de gjorde Iagttagelser vedrørende dette Spørgsmaal, blev det ogsaa her underkastet en nærmere eksperimentel Undersøgelse.

Ionbytningsprocessernes Hastighed og Ligevægtsindstilling.

Problemstilling. Vendes der nu tilbage til Forsøgene med Ombytning af Kalium og Ammonium med Natrium, som findes i Tabellerne 5 og 6, synes det altsaa at fremgaa af de udførte Beregninger, at $k_{A:B}$ i den simple Ionbytningligning:

$$\frac{(A)}{(B)} = k_{A:B} \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (8)$$

kun i ganske specielle Tilfælde er en virkelig Konstant. Som oftest maa Ligningen (8) erstattes med en anden, som vi i al Almindelighed kan skrive:

$$\frac{(A)}{(B)} = f([A^+], [B^+]) \cdot \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (10)$$

Her er $f([A^+], [B^+])$ een eller anden Funktion af $[A^+]$ og $[B^+]$. Vi vil dog vedblive at beregne vore Forsøg efter Ligning (8), men maa saa erindre, at $k_{A:B}$ kun er den Faktor, der udtrykker Forholdet mellem de to Kationers Fortrængningsevne i det specielle Tilfælde, som den er beregnet for. For at faa et Overblik over Variationen af $k_{A:B}$ i en Række Forsøg med samme Ionbytter er det praktisk at sætte $k_{A:B} = f([A^+] : [B^+])$ og vi faar da en Kurve, som den, der findes i Fig. 1.

Naar man nu fremstiller en Kalium-Permutit og en Natrium-Permutit af samme Grundmateriale, f. Eks. som her af Permutit G, skulde den Kurve, som er det grafiske Udtryk for $k_{A:B}$ som Funktion af $[A^+] : [B^+]$, blive den samme ligegyldigt, om man satte Natriumkloridopløsning til Kaliumpermutitten eller Kaliumkloridopløsning til Natriumpermutitten. Ved

samme Værdi af $[A^+] : [B^+]$ skulde (A) : (B) ogsaa have samme Værdi.

Afsættes de fundne $k_{K:Na}$-Værdier for Bytningen af Kalium og Natrium fra Tabel 5 som Funktion af $[K^+] : [Na^+]$ faas imidlertid to forskellige Kurver, hvilket fremgaar af Fig. 2.

Det ses, at de to Kurver, den ene (I) for Forsøgene med K-Permutit og den anden (III) for Forsøgene med Na-Permutit,

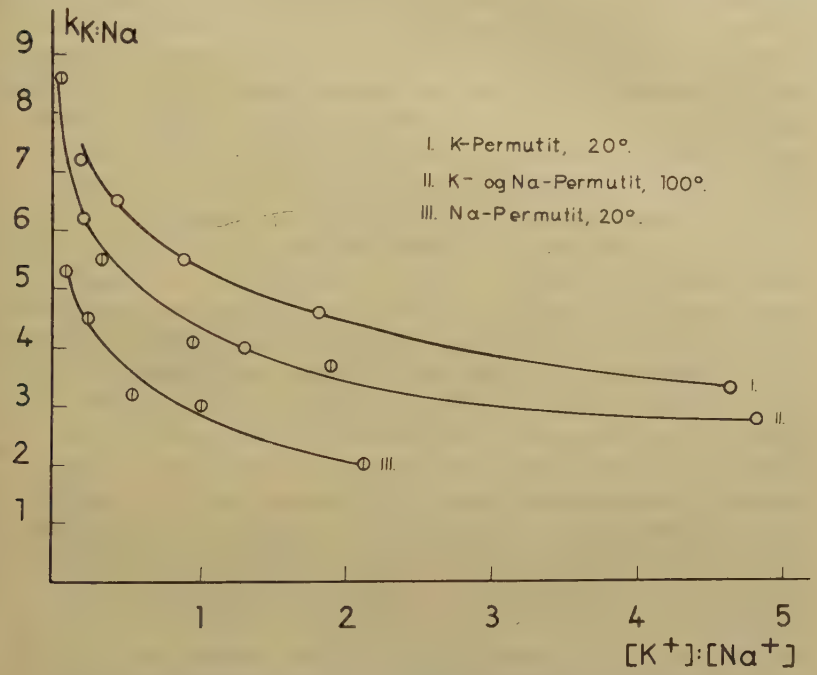

Fig. 2. Ombytning af Kalium og Natrium paa K- og Na-Permutit G ved almindelig og ved høj Temperatur. (Tab. 5 og 12).

langtfra dækker hinanden, hvilket de skulde have gjort, hvis Ligning (10) virkelig var gældende.

Aarsagen hertil kan kun være, at de anvendte Reaktionstider (6—7 Døgn) ikke har været tilstrækkelige til at opnaa Ligevægt, idet Kaliumionerne synes at sidde forholdsvis bedst fast paa K-Permutitten, medens Na-Ionerne synes at sidde bedst fast paa Na-Permutitten.

Med Hensyn til Afgørelsen af om de varierende k-Værdier virkelig er en Realitet eller, at de kun skyldes Fejl ved Forsøgene, saa kan denne jo ikke træffes, før man har Sikkerhed

for, at det virkelig er Systemer i Ligevægt, man benytter ved Beregningen af k. Der var jo f. Eks. intet i Vejen for, at der ved forlænget Forsøgstid ogsaa kunde finde en Udretning af Kurverne Sted samtidig med, at de nærmede sig til hinanden, saa at Slutresultatet virkelig blev den rette Linie $\neq$ X-Aksen, som fremstiller en konstant k-Værdi.

Rothmund og Kornfelds Forsøg. I de fleste tidligere Arbejder angaaende disse Problemer angives, at Ionbytningen er en meget hurtigt forløbende Proces, hvilket naturligvis stemmer med Forestillingen om en Overfladereaktion, hvor det blot drejer sig om den simple Proces, som bestaar i at skifte den ene Ion med den anden; der skal jo ikke ske intramolekylære Omlejringer af nogen Art under Processen.

Rothmund og *Kornfeld* (41) angiver f. Eks., at naar der anvendes finpulveriseret Permutit er Indstillingstiden kun ca. 5 Min., og de mener at have bevist dette ved at vise, at den samme Ligevægt naaedes ved at lade Processen forløbe »fra begge Sider«. De satte en Opløsning paa 10 ml 0.1 molær $AgNO_3$ + 10 ml 0.1 molær $NaNO_3$ til 0.1 g Natriumpermutit. Efter 10 Minutters Rystetid analyseredes Opløsningen for Sølv, og der fandtes, at 0.418 mækv. Ag var ombyttet med Na. I et andet Forsøg satte man først de 10 ml Sølvnitratopløsning til Permutitten. Der rystedes saa $^1/_2$ Time, hvorpaa de 10 ml Natriumnitratopløsning sattes til. Efter yderligere 5 Minutters Rystning filtredes og analyseredes, og der fandtes nu 0.415 mækv. Ag ombyttet. Dette toges som Bevis for, at 5 Minutters Rystetid var tilstrækkelig.

Det maa dog betvivles, om dette Eksperiment kan tages som Bevis for, at Ligevægten virkelig er naaet »fra begge Sider«. Skulde et saadant Bevis virkelig føres, maatte man i Stedet for i begge Tilfælde at bruge Na-Permutit, i det ene Tilfælde have udført Forsøget ved at ryste Ag-Permutit i $NaNO_3$-Opløsning og i det andet ryste Na-Permutit med $AgNO_3$-Opløsning. I begge Tilfælde maatte saavel Permutitternes Kapacitet som Mængderne af Sølv i Opløsning + Sølv i Permutit og Natrium i Opløsning + Natrium i Permutit være de samme. Saa kunde man betragte Processen som endt efter 5 Minutters Forløb, hvis de to Opløsninger efter denne Tids Forløb var af samme Sammensætning.

Møllers Forsøg. *Møller* mente paa Grundlag af sine Forsøg med Udveksling af Ioner mellem to Slags Natrolith af

forskellig Kornstørrelse at kunne fastslaa, at Reaktionen praktisk talt løber til Ende i 72 Timers Reaktionstid. Han blandede f. Eks. 2 g NH_4-Natrolith indeholdende 0.897 mækv. ombytteligt Ammonium, som var sorteret ved Sigtning gennem en 40-Maske Sigte, med 2 g K-Natrolith, som ikke kunde passere en 30-Maske Sigte. Blandingen af de to Permutitter overhældtes med redestilleret Vand og henstod den nævnte Tid. Omrystning skete med Haanden flere Gange daglig.

Efter 24 Timers Reaktionstid adskiltes de to Permutitter igen ved Sigtning og analyseredes hver for sig for Ammonium. Analysen viste, at 0.282 mækv. NH_4 var gaaet over paa K-Natrolithen, medens 0.607 mækv. stadig fandtes paa den oprindelige NH_4-Natrolith.

Et andet Forsøg viste, at efter 72 Timer var Udvekslingen forløbet saa vidt, at Mængderne nu var henholdsvis 0.385 og 0.511 mækv., og denne Fordeling ændredes ikke ved længere Henstand.

Møller tyder dette saaledes, at Ionbytningsreaktionens Hastighed i Hovedsagen kun er bestemt ved Diffussionshastigheden, hvilket støtter hans Formodning om, at Permutitsaltene er »letopløselige«.

Det maa dog ogsaa her betvivles, at det drejer sig om en virkelig Ligevægt. Ganske vist er Reaktionen tilsyneladende stoppet, men hvis der virkelig havde været Ligevægt tilstede, maatte Ammonium-Ionerne være fordelt ligeligt paa de to Fraktioner i Forhold til Fraktionernes Andel i den samlede Mængde ombyttelige Kationer (eller »Flade«), uanset de to Kationers indbyrdes Fortrængningsevne. Kalium- og Ammoniumionerne befandt sig oprindelig paa det samme Ionbyttemateriale, blot paa Korn af forskellig Størrelse. Hele »Fladen« er derfor kemisk set ens, og som Følge heraf maa Fordelingen af de to Slags Ioner ogsaa tilslut blive ens. Desværre savnes en Angivelse om Størrelsen af den anvendte K-Natroliths »Flade«, men man kan vist gaa ud fra, at den ikke har været saa meget mindre end den anvendte NH_4-Natroliths, at den skulde svare til denne som 0.385 til 0.511, da der blev anvendt samme Vægtmængde af de to Natrolither, og i de fleste Tilfælde udviser en Ionbytter som NH_4-Forbindelse kun 5—10 pCt. større »Flade« end K-Forbindelsen.

Forsøget med NH_4-Natrolith og Ca-Natrolith i samme Tabel viser, at her stoppede Omsætningen, da 0.399 mækv. NH_4

var overflyttet til Ca-Natrolithen, men da Ca-Natrolithen andetsteds i Afhandlingen angives at have 0.846 mækv. »Flade« paa 2 g mod NH_4-Natrolithens 0.897 mækv., skulde Reaktionen først være stoppet, naar 0.435 var gaaet over.

Det ser altsaa ud, som om det hos *Møller,* saavel som hos *Rothmund* og *Kornfeld,* har drejet sig om »falske« Ligevægte. Da *Møller's* Forsøg med K- og NH_4-Natrolith mangler Angivelse om K-Natrolithens Kapacitet, gentoges Forsøget her. Den anvendte Natrolith havde dog lidt større »Flade« end den, *Møller* anvendte, idet den, som nævnt, pr. 2 g indeholdt 1.190 mækv. ombyttelige Kationer som NH_4-Forbindelse og 1.093 mækv. som K-Forbindelse.

De to Slags Natrolither sigtedes nu som i *Møller's* Forsøg, og Reaktionen mellem dem udførtes ligeledes som der, nemlig ved at blande 2 g NH_4-Permutit < 40 med 2 g K-Natrolith > 30 og omvendt. De blandede Permutitter overhældtes med 25 ml kulsyrefrit dest. Vand. Reaktionstiden, der i *Møller's* Forsøg var 72 Timer, forlængedes til 7 Døgn. Resultaterne findes i Tabel 7.

Tabel 7. Udveksling af Kationer mellem to Slags Natrolith.

Sammensætning	Milliækvivalenter NH_4 Før Reaktion	Efter Reaktion
1. NH_4-Natrolith < 40	1.190	0.648
K-Natrolith > 30	0	0.550
2. NH_4-Natrolith < 30	1.190	0.635
K-Natrolith > 40	0	0.555
Ligevægt (beregnet:		
NH_4-Natrolith		0.620
K-Natrolith		0.570

Det ses, at der selv efter 7 Døgns Reaktionstid endnu ikke er naaet en fuldstændig ligelig Fordeling af de to Ioner over hele Permutitmængden. Forskellen er dog ikke saa stor, sandsynligvis er Forholdet ogsaa værre, naar det drejer sig om to Ioner med større Forskel i Fortrængningsevne, f. Eks. Kalium og Natrium eller Ammonium og Natrium. Sml. ogsaa med *Møller's* Forsøg med Ammonium ctr. Kalcium.

Metoden her er dog ikke rationel til en virkelig Bestemmelse af den Hastighed, hvormed Ionbytningsforsøgene gaar i

Ligevægt, og i det følgende er det derfor forsøgt at løse Spørgsmaalet paa en mere direkte Maade.

Fremstilling af en finkornet Permutit: For at faa en særlig reaktionsdygtig Permutit fremstilledes i Laboratoriet en ren Natriumpermutit ved Fældning af Aluminium- og kiselsyreholdige Opløsninger. Man faar herved fnuggede og meget amorfe Bundfald, hvorfor en Forhaling af Reaktionsforløbet som Følge af Partikkelstørrelsen ikke kan forventes. Saadanne Ionbyttere er derfor ogsaa brugt før, hvor det drejede sig om at faa Ionbyttere med stor Reaktionsevne, f. Eks. af *Bacon* (2).

Fremgangsmaaden var følgende: 200 g fældet Kiselsyre (Merck) indeholdende ca. 90 pCt. SiO_2 opløstes i 2 Liter Vand ved Opvarmning med ca. 10 pCt. mere NaOH end beregnet til Dannelse af Na_2SiO_3. Denne Opløsning hældes ud i 6 Liter dest. Vand og fældedes derpaa med 250 g krystalliseret Aluminiumklorid (Merck) opløst i 2 Liter Vand, som hældtes i Silikatopløsningen i smaa Portioner under stærk Omrøring. Det dannede Bundfald rensedes ved Dekantering, til Opløsningen var omtrent kloridfri, hvorefter der filtredes fra og tørredes ved 70 °. Den tørrede Permutit pulveriseredes, sigtedes gennem en $^1/_2$ mm Sigte og slemmedes op i 2 Liter destilleret Vand. Derefter fortsattes Dekanteringen, indtil Opslemningen ikke mere viste Farve med Fenolftalein, hvorefter dens Reaktion ved Tilsætning af lidt Saltsyre bragtes til at ligge ved pH = 7,5. Tilslut vaskedes igen kloridfrit, filtredes og tørredes ved 70 °.

Det amorfe næsten kolloidale Bundfald var naturligvis meget vanskeligt at filtrere fra, men ved den første Tørring, hvor Bundfaldet ved Indsættelsen i Termostaten var uhyre vandholdigt, bibragtes det alligevel en Slags kornet Struktur, der gjorde Permutitten forholdsvis behagelig at arbejde med, idet den derefter var nogenlunde let at filtrere fra og heller ikke støvende i tør Tilstand. Under Mikroskopet lignede Permutitten nærmest Klumper af en indtørret Gel.

Af den direkte fældede rene Na-Permutit fremstilledes en NH_4-Permutit. Kapaciteterne var som anført S. 13 henholdsvis 3.41 og 3.82 mækv/g. En Kaliumpermutit fremstillet direkte af KOH, SiO_2 og $AlCl_3$ paa samme Maade som Na-Permutitten havde 3.20 mækv/g; disse Permutitter benævnes i det følgende til Forskel fra Permutit G som »fældet Permutit«.

Forsøg ved Stuetemperatur og ved høj Temperatur. Med den fældede Permutit udførtes følgende Forsøg:

Ammoniumpermutit afvejedes i Portioner à 1.048 g (4.00 mækv.). Disse fyldtes i langhalsede 100 ml Maalekolber, og hver Kolbe tilsattes 50 ml 0.1 mol. NH_4Cl-Opløsning. Af Natriumpermutitten afvejedes 1.178 g (ligeledes 4.00 mækv.), og en Række Kolber med denne tilsattes 10 ml 0.1 mol NH_4Cl-Opløsning + 40 ml 0.1 mol NaCl-Opløsning. Alle Kolberne, saavel de med NH_4- som de med Na-Permutit, indeholdt nu ialt, i Permutit eller i Opløsning, 5 mækv. NH_4 og 4 mækv. Na.

En Del af Kolberne indsattes i et Rysteapparat og roteredes med ca. 40 Omdrejninger pr. Minut. Efter forskellig Rystetid udtoges Kolberne parvis, idet der toges een af hver Slags Permutit. Kolbernes Indhold filtredes straks, og Opløsningen analyseredes, idet Indholdet af Ammonium bestemtes ved Afdestillation.

Efter 4 Timers Rystning udtoges alle Kolberne af Rysteapparatet. Et Par af dem analyseredes straks, medens Resten stilledes hen, rystedes 5—6 Gange daglig med Haanden og analyseredes efterhaanden parvis efter Forløbet af de i Tabel 8 angivne Tidsrum.

Tabel 8 viser ligeledes de fundne Analyseresultater og de deraf beregnede k-Værdier.

Tabel 8. Reaktionstidens Indflydelse paa k-Værdierne.

		A. Fældet Permutit.			
		4 mækv. Na-Permutit + 50 ml 0.1 n NH_4Cl + 0 » 0.1 n NaCl		4 mækv. NH_4-Permutit + 10 ml 0.1 n NH_4Cl + 40 » 0.1 n NaCl	
Reaktionstid Timer	Temperatur	$\lvert[NH_4^+]\rvert$ mækv.	$k_{NH_4:Na}$	$\lvert[NH_4]\rvert$ mækv.	$k_{NH_4:Na}$
0.5	20°	2.48	1.7	1.92	5.4
1	»	2.46	1.8	1.95	5.0
2	»	2.44	1.9	1.97	4.8
24	»	2.41	2.0	1.99	4.6
48	»	2.39	2.1	2.00	4.5
192	»	2.37	2.2	2.01	4.4
1440	»	2.33	2.3	2.05	4.0
0.5	100°	2.30	2.4	2.17	3.2
2	»	2.24	2.7	2.20	3.0
4	»	2.22	2.9	2.22	2.9

Forsøgene viste, at Ionbytningsprocessen i Begyndelsen forløber meget hurtigt, men efter en Time er Hastigheden allerede saa stærkt nedsat, at man, hvis man ikke kendte Resultatet af den modsat rettede Proces, godt kunde fristes til at tro, at Processen var løbet til Ende, idet en forlænget Reaktionstid

kun bringer ganske smaa Ændringer. Ved at sammenligne med den modsatte Proces ser man dog straks, at der ikke kan være Ligevægt, idet der er en ret antagelig Forskel paa Opløsningen og Permutitbelægningens Sammensætning i de to Tilfælde. Særlig grelt kommer det til at se ud, naar man udregner $k_{NH_4:Na}$-Værdierne efter Ligning (8), idet $k_{NH_4:Na}$ efter en halv Times Rystning var 1.7, hvor Na-Permutit var benyttet; men 5.4, hvor NH_4-Permutit var Udgangsmaterialet.

Processen løber ganske langsomt videre, og efter 1 Døgn er k-Værdierne henholdsvis 2.0 og 4.6, men den synes senere at gaa helt i Staa, og selv efter 60 Dages Reaktionstid er der endnu Forskel paa de to Værdier.

At Processen virkelig kan føre til Ligevægt kan vises ved at forhøje Reaktionstemperaturen. Derfor anbragtes de resterende Kolber paa et Vandbad, der holdtes kogende. De forsynedes med en Gummiprop, gennem hvilken der blev stukket et ca. 50 cm langt Glasrør, som skulde forhindre Tab af Vand ved Fordampning. Da der alligevel maatte ventes et ringe Fordampningstab, vejedes Kolberne med Indhold før Forsøgets Begyndelse.

Efter at Kolberne havde staaet i Vandbadet den fastsatte Tid, blev de taget ud, kølet ned til almindelig Temperatur, aftørret og vejet. Det ved Fordampning tabte Vand erstattedes ved at tildryppe destilleret Vand til den oprindelige Vægt var naaet. Det drejede sig kun om ganske lidt, i alle Tilfælde mindre end 0.3 ml. Efter Omrystning filtreredes Kolbernes Indhold, og Filtratets Indhold af Ammonium bestemtes.

Af Tabel 8, hvor ogsaa disse Forsøg er opført, ses, at ved ca. 100° løber Ombytningsprocessen til Ende paa mindre end 4 Timer. Allerede efter 2 Timers Forløb er de to Opløsninger praktisk talt ens, og efter de 4 Timer indeholder begge 2.22 mækv. NH_4 svarende til en $k_{NH_4:Na}$-Værdi paa 2.85.

Den til de første Forsøg anvendte Permutit G viste fuldstændig analoge Forhold. Det kunde tænkes, at det muligvis var Diffusionsvanskeligheder, der var Aarsag til, at denne Permutit ikke saa hurtigt som ventet kunde naa til Ligevægt, da den aabenbart var fremstillet ved Sammensmeltning af Raamaterialerne og havde haarde, glassede Korn. Forsøg med stærkt pulveriseret Permutit (under 0.2 mm) gav dog altid samme Resultater som Forsøg, hvortil der anvendtes Permutitkorn af Størrelsen 0.2—0.5 mm.

Farvning af store Permutitkorn med basiske Farvestoffer udførtes ved at lægge Kornene i en 2 pCt. Opløsning af Farvestoffet i Vand en vis Tid, hvorefter Kornene aftørredes og knustes. Ved at undersøge Brudstykkerne under Mikroskopet kunde det paa den Maade følges, hvor hurtigt Farven trængte ind i Kornene, og det viste sig, at selv Korn paa 2—3 mm i Tværsnit gennemfarvedes paa mindre end et Døgn. Da det ved en saadan Farvning ogsaa er en Ionbytningsproces, der foregaar, maa det anses for usandsynligt, at den manglende Ligevægt efter 7 Døgns Forløb kunde skyldes Permutitkornenes Størrelse.

En lignende Forsøgsserie, som den, der udførtes med fældet Permutit, gennemførtes med stærkt pulveriseret Permutit G. Som Tabel 9 viser, gaar Forsøgsresultaterne fuldstændig i samme Retning som dem, der findes i Tabel 8. Reaktionshastigheden er ogsaa nogenlunde den samme, trods den haardere Permutit.

Tabel 9. Reaktionstidens Indflydelse paa k-Værdierne.

Reaktionstid Timer	Temperatur	B. Permutit G. 4 mækv. Na-Perm. + 50 ml 0.1 n NH_4Cl + 0 » 0.1 n NaCl		4 mækv. NH_4-Perm. + 10 ml 0.1 n NH_4Cl + 40 » 0.1 n NaCl	
		$[NH_4^+]$ mækv.	$k_{NH_4:Na}$	$[NH_4^+]$ mækv.	$k_{NH_4:Na}$
0.5	20°	2.27	2.6	1.80	7.1
2	»	2.22	2.8	1.83	6.6
4	»	2.20	3.0	1.84	6.4
24	»	2.18	3.1	1.86	6.2
192	»	2.15	3.3	1.89	5.7
1440	»	2.13	3.4	1.90	5.6
0.5	100°	2.06	4.0	1.95	5.0
2	»	2.01	4.4	1.99	4.6
4	»	2.01	4.4	2.01	4.4

Tabel 9 viser dog, at Ligevægtsopløsningen paa Trods af, at der er anvendt nøjagtig de samme Mængdeforhold som ved Forsøgene med fældet Permutit, har en ganske anden Sammensætning. Den indeholder kun 2.01 mækv. NH_4 svarende til en $k_{NH_4:Na}$-Værdi paa 4.4, hvilket atter er et Bevis paa Ionbytningernes Afhængighed af Ionbytterens Beskaffenhed. Permutit G fastholder altsaa NH_4-Ioner forholdsvis bedre overfor Fortrængning med Natriumioner, end den fældede Permutit gør.

Forsøg med større Koncentration. Der gør sig altsaa en vis Reaktionstræghed gældende overfor Indstillingen af Permutitligevægten, men vi har i Opvarmning et Middel til at fjerne den. Da nogle Undersøgelser udført af *Olesen* (se foran) kunde tyde paa, at forøget Koncentration af Kationer i Opløsningen kunde fremme Reaktionshastigheden, forsøgtes det, om en forøget Totalkoncentration af reagerende Ioner i Opløsningen foruden at fremme Reaktionshastigheden ikke ogsaa vilde være i Stand til at overvinde Reaktionstræghedens uden Opvarmning.

6 Portioner NH_4-Permutit G à 2 g og 5 Portioner af den tilsvarende Na-Permutit, ligeledes paa 2 g, bragtes over i smaa Erlenmeyerkolber (200 ml), og der tilsattes 25 ml af Opløsninger indeholdende NH_4Cl og NaCl i vekslende Forhold, men saaledes, at den samlede Molaritet i alle Tilfælde var 1.0. Efter 2 Timers Henstand (jævnlig Omrystning) dekanteredes Hovedparten af Opløsningen over paa et lille Filter, der skulde opfange de smaa Mængder Permutit, som eventuelt kunde gaa med over. Der sattes straks 25 ml ny Opløsning til Permutitten. Dekantering og fornyet Tilsætning af Opløsning gentoges 3 Gange den første Dag og derefter een Gang daglig de følgende Dage. Filtraterne bortkastedes, og Tragten med Filtret dækkedes med et Urglas for at undgaa Indtørring. Efter 12 Dages Behandling bragtes Hovedportionen af Permutitten med over paa Filtret, som derefter vaskedes klorfrit med udkogt dest. Vand. Efter Udvaskning bragtes Filter med Permutit over i en Destillationskolbe, og Indholdet af Ammonium bestemtes ved Destillation med NaOH.

Tabel 10. Bestemmelser af k-Værdier for Ammonium ctr. Natrium ved Udvaskning med 1 molære Opløsninger.

[NaCl]	$[NH_4Cl]$	Permutit	$\frac{[NH_4+]}{[Na+]}$	Milliækvivalenter (NH_4)	(Na)	$k_{NH_4:Na}$
0	1.0	Ammonium		2.105	»	»
0	1.0	Natrium		1.975	»	»
0.2	0.8	Ammonium	4.0	1.950	0.155	3.1
0.2	0.8	Natrium	4.0	1.770	0.210	2.1
0.4	0.4	Ammonium	1.5	1.805	0.300	4.0
0.4	0.6	Natrium	1.5	1.575	0.400	2.6
0.6	0.4	Ammonium	0.667	1.610	0.495	4.9
0.6	0.4	Natrium	0.667	1.320	0.655	3.0
0.8	0.2	Ammonium	0.25	1.305	0.800	6.5
0.8	0.2	Natrium	0.25	1.000	0.975	4.1
1.0	0	Ammonium	0	0.005	»	»

Af k-Værdierne, som findes i Tabel 10, ses det, at selv om Koncentrationen af Salte her er forøget 10 Gange i Forhold til de foregaaende Forsøg, er der stadig en stor Forskel paa k-Værdierne, idet disse, hvor Forsøget er begyndt med NH_4-Permutit, er ca. 1.5 Gange saa store som dem, der fandtes efter Anvendelse af Na-Permutit. En forøget Saltkoncentration synes altsaa ikke at kunne overvinde Reaktionstrægheden.

Ligevægtsfunktionens endelige Form. For at faa et Begreb om Udseendet af den ved Ligning (10) udtrykte Ligevægtsfunktion i Tilfælde, hvor det er sikkert, at en virkelig Ligevægt er indtraadt, udførtes en Række Ionbytninger med fældet Permutit som Ionbytter, men ellers fuldstændig analoge med de første Forsøg med Permutit G. I Stedet for Erlenmeyer-

Tabel 11. Ombytning af Ammonium og Natrium paa fældet Permutit

Permutit	Tilsat ml 0.1176 m NH_4Cl	Tilsat ml 0.1176 m NaCl	Milliækvivalenter $[NH_4^+]$	$[Na^+]$	(NH_4)	(Na)	$\frac{[NH_4^+]}{[Na^+]}$	$k_{NH_4:Na}$
1. Temperatur 20° C, Reaktionstid 4 Døgn.								
Ammonium	40	10	4.97	0.73	3.55	0.27	6.81	1.93
(1 g, 3.82 mækv.)	30	20	4.00	1.53	3.34	0.47	2.61	2.71
(»)	20	30	3.03	2.32	3.14	0.68	1.31	3.54
(»)	10	40	2.19	2.99	2.81	1.01	0.73	3.80
(»)	0	50	1.40	3.60	2.42	1.40	0.39	4.45
Natrium	50	0	3.46	2.42	2.42	0.99	1.43	1.71
(1 g, 3.41 mækv.)	40	10	2.61	3.09	2.09	1.32	0.84	1.88
(»)	30	20	1.75	3.78	1.78	1.63	0.46	2.46
(»)	20	30	1.04	4.31	1.31	2.10	0.24	2.59
(»)	10	40	0.42	4.66	0.66	2.72	0.09	2.69
2. Temperatur 100° C, Reaktionstid 4 Timer								
	0.1 molær.							
Ammonium	40	10	4.32	0.68	3.50	0.32	6.50	1.68
»	30	20	3.60	1.40	3.22	0.60	2.57	2.02
»	20	30	2.87	2.13	2.95	0.87	1.35	2.51
»	10	40	2.18	2.82	2.64	1.18	0.77	2.90
»	0	50	1.55	3.45	2.27	1.55	0.45	3.25
Natrium	50	0	2.52	2.48	2.48	0.93	1.02	2.63
»	40	10	1.82	3.18	2.18	1.23	0.57	3.09
»	30	20	1.25	3.75	1.75	1.66	0.36	3.16
»	20	30	0.73	4.27	1.27	2.14	0.17	3.47
»	10	40	0.31	4.69	0.69	2.72	0.07	3.84

kolber brugtes dog de før omtalte Maalekolber, og Forsøgene gennemførtes paa Vandbad ved ca. 100°. Reaktionstiden var 4 Timer, og der toges de samme Foranstaltninger mod Fordampningstab som ved de tidligere Forsøg ved denne Temperatur. Da det kunde befrygtes, at der ogsaa kunde tabes noget Ammoniak, da Na-Permutitten i vandig Opslemning havde en pH-Værdi paa ca. 7.8, blev der ogsaa holdt Kontrol hermed, dels ved kvalitativ Prøve og dels ved Analyser af saavel Permutit som Filtrat, men Tabet var i alle Tilfælde saa ringe, at det ikke kunde bestemmes kvantitativt. Tabel 11 giver de fundne Forsøgsresultater for saavel NH_4- som Na-Forbindelsen, og til Sammenligning gives desuden Resultaterne af en tilsvarende Forsøgsserie udført ved almindelig Stuetemperatur.

Endelig findes i Tabel 12 en lignende Række Bestemmelser med Kalium- og Natriumforbindelsen af Permutit G ved 100°. Disse Bestemmelser kan sammenlignes med Tabel 5.

Tabel 12. Ombytning af Kalium og Natrium paa Permutit G ved 100°.

Permutit	Tilsat ml 0.1 molær KCl	Tilsat ml 0.1 molær NaCl	Milliækvivalenter [K+]	[Na+]	(K)	(Na)	$\frac{[K+]}{[Na+]}$	$k_{K:Na}$
Kalium	40	10	4.14	0.86	1.90	0.14	4.81	2.8
(1 g, 2.02 mækv.)	25	25	2.83	2.17	1.71	0.33	1.30	4.0
(»)	0	50	0.88	4.12	1.16	0.88	0.21	6.2
Natrium	50	0	3.27	1.73	1.73	0.25	1.89	3.7
(»)	40	10	2.43	2.57	1.57	0.41	0.95	4.1
(»)	25	25	1.23	3.77	1.27	0.71	0.33	5.5
(»)	10	40	0.30	4.70	0.70	1.28	0.06	8.6

I Figurerne 3 og 2 er de af Tabellerne 11, 12 og 5 givne Ligevægtsfunktioner fremstillet grafisk, idet det som i Fig. 1 er valgt at lade k-Værdierne optræde som Funktion af Forholdet mellem de byttende Kationer i Opløsningen, og nu ses det, at Resultaterne af de modsat hinanden forløbende Processer ved 100° kan bringes til at ligge paa samme Kurve.

Det kunde tænkes, at den iagttagne Mangel paa Ligevægt ved alm. Temperatur skyldtes en regulær Blokadevirkning af den Side 46 omtalte Art. Aarsagen til, at Opvarmning kunde tilvejebringe Ligevægt, skulde da være den, at Permutittens Gitterstruktur udvidedes, eller at Ionerne delvis afhydratiseredes

og derved bedre blev i Stand til at forcere Spærringerne. Herimod taler dog den Kendsgerning, at naar blot man fjerner de udbyttede Kationer fra Opløsningen, kan man uden Vanskelighed fjerne alle Kationer af en bestemt Slags fra Permutitten selv

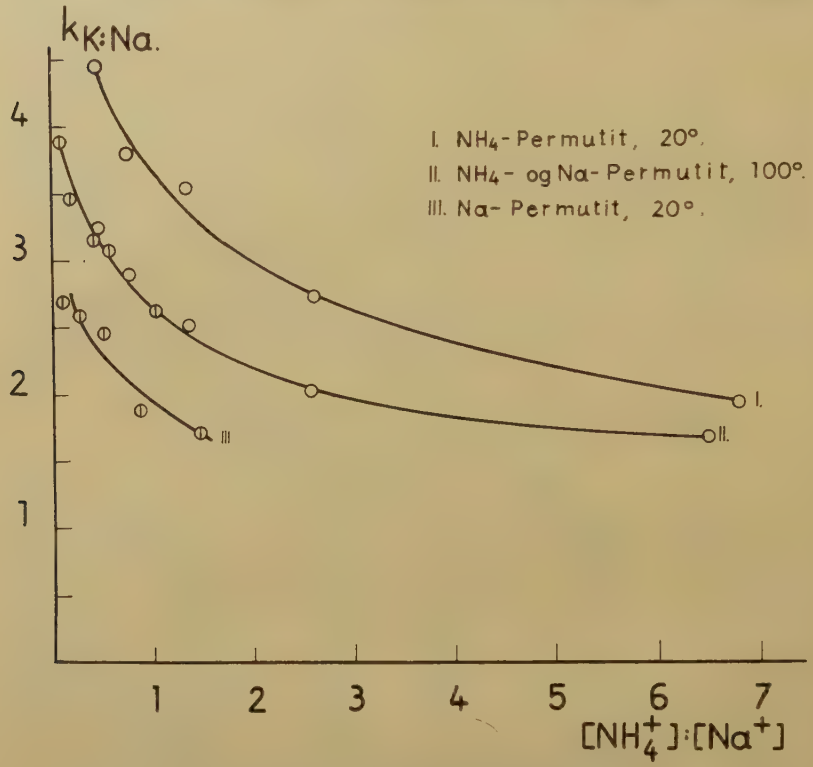

Fig. 3. Ombytning af Ammonium og Natrium paa fældet Permutit ved almindelig og ved høj Temperatur. (Tab. 11).

ved almindelig Temperatur. Dertil kommer, at hvis der var Tale om, at en Del af Ionerne paa Permutitten var blokerede, saa skulde man kunne naa til samme k-Værdier fra begge Sider ved at udelade de blokerede Ioner af Beregningerne, og omvendt kunde man ved at antage, at Ligevægt virkelig var tilstede, beregne hvor mange Kationer, der maatte anses for at være blokeret, f. Eks. ved at antage, at den endelige k-Værdi ligger midt imellem de to fundne. Anstiller man en saadan Beregning paa Tallene i Tabel 10 for at finde, hvor mange af de tiloversblevne NH_4-Ioner paa NH_4-Permutitten og Na-Ioner paa Na-Permutit-

ten, der maa anses for blokerede, vil man imidlertid finde, at Mængden af dem ikke er konstant, men praktisk talt proportional med hele Mængden af tilbageblevne Kationer, hvilket man næppe skulde vente, da Antallet af Pladser pr. g, som er utilgængelige for Ombytning, næppe er afhængig af andet end Permutittens Art.

Vi maa altsaa skønne, at det drejer sig om en vis Træghed, der synes at være bestemt af, at der skal være et lidt større Forhold imellem de to Kationer end det, der svarer til Ligevægten, for at holde Processen i Gang enten i den ene eller den anden Retning (sml. Gnidningsmodstanden i Fysikken).

En saadan Træghed er ogsaa observeret ved andre kemiske Processer. Man finder den bl. a. ved Indstillingen af Opløsningsligevægten ved visse tungtopløselige Salte. Det kan f. Eks. anføres, at *Bjerrum* (5) af nogle Bestemmelser af Hydroxylapatits Opløselighed udført i Landbohøjskolens kemiske Laboratorium af *Damsgaard-Sørensen* og *Tovborg Jensen* i 1932—34 fandt, at Opløselighedsproduktet for denne Forbindelse er større, naar det bestemmes ved Udfældning af Kalciumklorid- og Natriumfosfat-Opløsninger, end hvis det bestemmes ved at fremstille en mættet Opløsning ved Rystning af et rent Hydroxylapatit-Præparat med Vand. Skrives Opløselighedsligningen for dette Salt paa den logaritmiske Form:

$$pL = -5 \log [Ca^{++}] - 3 \log [HPO_4^{--}] + 4\, pA_H$$

fandtes ved 37 °:

$$pL_{(Udfældning)} = 6.5$$

og $$pL_{(Opløsning)} = 7.5$$

Det samme Fænomen er iagttaget hos andre tungtopløselige Kalciumfosfater og hos Kalciumkarbonat (*Bäckström* (10)).

Ligesom man i saadanne Tilfælde maa regne med to Opløselighedsprodukter, maa man altsaa ved Permutitforsøg benytte to Sæt k-Værdier, idet een Funktion af Forholdet mellem de to Ioner er gældende, naar Kationer byttes ind, og en anden gælder, naar de samme Kationer byttes ud. Hver for sig synes disse Funktioner imidlertid ret veldefinerede, idet det inden for rimelig Tid (4—7 Døgn) er muligt at opnaa k-Værdier, som kun ændrer sig ganske lidt ved længere Tids Reaktion.

Fig. 3 viser tillige, at selv naar Processerne bringes i Ligevægt, har vi dog ikke opnaaet at faa den simple Ligning (8) til at gælde, d. v. s. k-Værdier, som var uafhængige af Ionfor-

holdene. Ligevægtskurven har i Princippet stadig det Udseende, som $k_{A:B}$-Kurven havde ved almindelig Temperatur. De tre Kurver synes saa nogenlunde at kunne bringes til at dække hverandre ved en homogen Transformation af Koordinatsystemet i Retning af Y-Aksen.

Sammendrag.

Som Resultat af dette første Afsnit af de eksperimentelle Undersøgelser fremgaar, at det ikke har været muligt at bekræfte de fremsatte Paastande om, at en simpel Ligning svarende til Ligning (8) vil være tilstrækkelig til at beskrive Ionbytningsprocesserne kvantitativt. I alle Forsøgsserier, undtagen ved Bytningen af Kalium og Ammonium, fandtes tværtimod, at de ved Hjælp af Ligning (8) beregnede k-Værdier forandrer sig med Forholdet mellem de byttende Kationer i Systemet og altid paa en saadan Maade, at en Kation tilsyneladende bindes forholdsvis fastere til Ionbytteren, jo mindre dens Andel i Totalkapaciteten er.

Det viste sig, at der kun yderst langsomt opnaas en virkelig Ligevægt ved Ionbytninger udført ved Stuetemperatur. Der er en vis Reaktionstræghed tilstede, men denne har dog rent kvalitativt set ingen Indflydelse paa k-Værdiernes Afhængighed af Ionforholdet. Ved højere Temperatur gik Processerne uden Vanskelighed i Ligevægt, men Overensstemmelsen med Ligning (8) blev ikke bedre derved, idet den relative Forskel mellem k-Værdiernes Størrelse ved forskellige Forhold mellem de byttende Kationer i det store og hele ikke forandredes ved, at Reaktionstrægheden ophævedes.

Endelig viser en Sammenligning mellem Kurverne i Fig. 2 og 3, at k-Værdiernes Størrelse ikke alene er afhængig af de byttende Kationers Art, men ogsaa af Ionbytterens Beskaffenhed, saa at en Overflytning af k-Værdier fra een Ionbytter til en anden ikke kan finde Sted.

Der synes at ligge en Realitet til Grund for disse foranderlige k-Værdier, og der skal derfor i det følgende Afsnit ses nærmere paa, om der gennem en teoretisk Betragtning af Ionbytningens Natur kan findes en Formel, der kan udtrykke k-Værdiernes Variation.

C. Teoretiske Betragtninger over Ionbytningens Natur.

Ionbytternes Overflade.

De ældste og simpleste Opfattelser af Ionbytningens Natur knytter sig til Forestillingen om Forekomsten af de saakaldte helmholz'ske Dobbeltlag. Man forestiller sig derved en stor Partikkel, kaldet Makroanionen, som har et stort Antal negative Ladninger fordelt nogenlunde jævnt paa en plan eller sfærisk Overflade. Udenfor dette Lag af negative Ladninger fastholdes

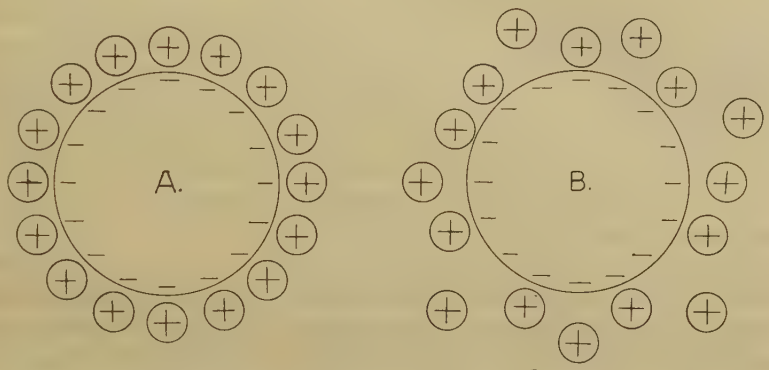

Fig. 4. Dobbeltlag. A. Efter *Helmholz*. B. Efter *Gouy*.

ved elektrostatiske Kræfter et til de negative Ladninger svarende Antal positive Partikler (Kationer). *Helmholz'* Forestillinger modificeredes af *Gouy,* der i Stedet for en stiv enkeltlaget Kationbelægning forestillede sig en diffus Ionatmosfære eller Ionsværm med aftagende Tæthed udefter, som stod i statistisk Ligevægt med den omgivende Opløsnings Kationer.

Disse Dobbeltlagteorier, som har spillet en stor Rolle i Kolloidkemien, især ved Forklaringen ef de elektrokinetiske Fænomener (se f. Eks. hos *Palitzsch* (38)), dannede til at begynde med ogsaa Grundlaget for Ionbytningsteorierne, men med vor nuværende Viden om Stoffernes Opbygning og specielt om Silikaternes Krystalstruktur kan saa simple Forestillinger ikke mere opretholdes. Saa enkle Overfladeforhold, som *Helmholz'* eller *Gouys* Teorier forudsætter, forekommer nemlig ikke. Ved naturligt forekommende Ionbyttere (Ler m. m.) er det dog stadig almindeligt at betragte Ionbytningen som et Overfladefænomen, idet man tænker sig alle de ombyttelige Ioner fastholdt til Makroanionen ved de Restladninger, som opstaar ved Sønderbrydningen af Silikaternes Krystalgitre.

Der er ingen Tvivl om, at saadanne brudte Bindinger ofte er Aarsagen til Fastholdelsen af de ombyttelige Ioner. Det er f. Eks. af *Kelley* og Medarbejdere (26) m. fl. paavist, at Ionbytningsevnen maalt i Milliækvivalenter pr. g ofte forøges ved stærk Formaling af Mineral.

Der er dog heller ikke Tvivl om, at baade hos mange naturlige Ionbyttere og hos de syntetiske maa der finde Ionbytninger Sted andre Steder end paa Overfladen, for Antallet af ombyttelige Ioner er ofte saa stort, at der kun findes 4—5 Siliciumatomer for hver ombyttelig Ion, og det maa derfor formodes, at saadanne Ionbyttere er i Besiddelse af en saa aaben Struktur, at Ionbytningen kan finde Sted direkte paa det mere eller mindre velordnede Krystalgitter, uden at Strukturen ændres.

Der er udført meget omfattende røntgenografiske Undersøgelser af Krystalgitrene i de Ionbyttemineraler, som er fremherskende i Ler (Montmoriolith, Beidellith o. s. v.). *Hendricks* og *Fry* (18), *Kelley* og Medarbejdere (26), *Hoffmann* og Medarbejdere (20) og flere andre har gjort Forsøg paa at bestemme, hvorledes de ombyttelige Kationer er placerede i Mineralerne. Der er ad den Vej opnaaet adskilligt m. H. t. Kendskabet til de naturlige Ionbytteres Opbygning, men den Slags Undersøgelser giver dog kun Forklaringer paa rent kvalitative Spørgsmaal, og der er ikke gjort Forsøg paa at finde en Løsning af de mere kvantitative Problemer, som er udtrykt i Ionbytningsligningerne.

Overfladekompleksernes kemiske Forhold.

Man maa derfor søge sig en mere kemisk Forestilling om Ionbytningens Natur, og der skal her særlig tages Hensyn til de Ionbyttere, som spiller Hovedrollen i Jordbundskemien, nemlig især dem, hvis Makroanioner bestaar af Silikater eller Humater. Som Udgangspunkt for Overvejelserne kan man passende betragte de hydratiserede Aluminiumioner.

Aluminiumionen, Al^{+++}, optræder altid i vandig Opløsning som Hexaquo-Ion, idet den koordinerer sig med 6 Vandmolekyler til $Al(H_2O)_6^{+++}$. Den treladede Centralion, Al^{+++}, frastøder de til den koordinerede Vandmolekylers Brintatomer, saa de deformeres og faar større Tendens til at fraspalte Brintioner end de frie Vandmolekyler. Med andre Ord, under Paavirk-

ningen af Centralionen bliver dens koordinerede Vandmolekyler stærkere Syrer end de frie Vandmolekyler.

Jo mindre Brintionkoncentrationen i Opløsningen er, desto flere af de koordinerede Vandmolekyler vil fraspalte Brintioner, og der opstaar saa alt efter Opløsningens Reaktion en hel Række Aluminiumaquoioner, nemlig:

$Al(H_2O)_6^{+++}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{++}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$
$Al(H_2O)_3(OH)_3$, $Al(H_2O)(OH)_4^{-}$, o. s. v.

Man ser, at een Ion altid opstaar af den foregaaende ved Fraspaltning af en Brintion. De nævnte Aquoioner er derfor alle mere eller mindre stærke Syrer, hvis Styrke, som andre Syrers, kan maales ved deres Dissociationskonstant, der f. Eks. for den førstes Vedkommende er udtrykt ved Ligningen:

$$K_s = \frac{[Al(H_2O)_6^{+++}]}{[H^+] \cdot [Al(H_2O)_5OH^{++}]}$$

Dissociationskonstanterne K_s for Fraspaltning af en Brintion fra de tre første Ionsyrer i den nævnte Række er iflg. *Brønsted* og *Volquartz* (9) alle større end 10^{-6}. Da Vandets Ionisationsprodukt er omkring 10^{-14}, hvilket svarer til en K_s for Vandet paa mindre end 10^{-15}, betyder det altsaa, at Nærværelsen af Al^{+++}-Ionen har forøget de koordinerede Vandmolekylers Tendens til at fraspalte Brintion meget stærkt. For hver Brintion, der afgives, forandrer hele Aquionens Ladning sig med en Enhed i negativ Retning.

Det væsentlige i denne Forbindelse er, at det er de seks Iltatomer (eller Iltioner), som er koordineret Aluminiumionen, der reagerer overfor Brintionkoncentrationen i den omgivende Opløsning ved at optage Brintioner, hvorved de bliver til Hydroxylioner eller Vandmolekyler. Komplekset som Helhed optræder derfor som positiv Ion, neutralt eller som negativ Ion alt efter den omgivende Opløsnings Reaktion. F. Eks. er det ved pH = 3 overvejende positivt og ved pH = 10 overvejende negativt, medens det i Omraadet omkring Neutralpunktet hovedsagelig er uladet og fældes derfor ud som Aluminiumhydroxyd.

Man kan nu tænke sig disse solvatiserede Aluminiumioner siddende fastbundet paa Overfladen af en Silikatpartikkel. Een eller flere af de koordinativt bundne Iltioner vil da tillige være koordineret dybere liggende positive Ioner, f. Eks. andre Al-

ioner eller Si-Ioner, og de udgør dermed den Bro, som forbinder Komplekset med Silikatpartiklens faste Krystalgitter. De resterende Iltioner, der vender ud mod Overfladen, vil derimod stadig kunne reagere overfor Ændringer af pH i den omgivende Opløsning paa samme Maade som i de frie Aquoioner. Den bundne Aquoion og dermed hele Silikatpartiklen vil altsaa kunne blive positiv, neutral eller negativ alt efter hvor mange Brintioner, der findes i Opløsningen.

En ganske lignende Betragtningsmaade kan man anlægge overfor Silikationerne, som i Form af Silikattetraederne er Jordmineralernes og Permutitternes væsentligste Bygningselement. Ogsaa de til Si^{++++} knyttede Iltioner vil nemlig kunne optage og afgive Brintioner, naar de forekommer i den frie Overflade af Mineralpartiklen. Det samme gælder sikkert ogsaa for Ferriionerne m. fl., og man kommer altsaa til det Resultat, at der overalt paa Overfladen af en Silikatpartikkel vil kunne opstaa positive eller negative Ladninger.

Om Mineralpartiklerne har Overskud eller Underskud af negative Ladninger beror, ligesom for Aluminiumaquoionernes Vedkommende paa, hvor stærk Forbindelsen er mellem Brintionerne og de koordinerede Iltioner, eller — med andre Ord — paa Overfladekompleksernes Syrestyrke. Medens Hexaquoionernes Syrestyrke alene bestemtes af Centralionen (Al^{+++}), vil Overfladekompleksernes Syrestyrke imidlertid ikke alene afhænge af, hvilke Centralioner, de indeholder, men den paavirkes ogsaa af de øvrige elektriske Ladninger i de nærmeste Omgivelser. Forholdet bliver her noget lignende som for Karboxylgrupperne i de organiske Syrer. Denne Gruppes Tendens til at dissociere er ogsaa afhængig af Omgivelserne, f. Eks. har *Bjerrum* (4) vist, at dens Syrestyrke paavirkes efter ganske bestemte Regler af andre Karboxylgruppers Nærværelse paa samme Molekyle samt af Afstanden til disse.

De fleste Ionbyttere kan betragtes som Mineralpartikler med saadanne ladede Komplekser bundet til deres Overflade. I det pH-Omraade, hvori de er bestandige, optræder de som Regel med Overskud af negative Ladninger, hvilket f.. Eks. ses af, at de ved Kataforeseforsøg vandrer mod Anoden, naar de anbringes i et elektrisk Felt. Forøges Brintionkoncentrationen, optager Partiklerne Brintioner og taber derved deres negative Ladninger, saa de efterhaanden bliver elektroneutrale, ja Brintionkoncentrationen kan endog sættes saa stærkt op, at Partik-

lerne faar Overskud af positive Ladninger. Den pH-Værdi ved hvilken Partiklerne bliver neutrale kaldes i Kolloidkemien det isoelektriske Punkt. For Aluminosilikaternes og andre i Jorden forekommende Ionbytteres Vedkommende er disse Forhold især blevet studeret gennem en lang Række Kataforeseforsøg og lignende Eksperimenter udført af *Mattson* og Medarbejdere (33).

Da Overfladeforholdene paa en Mineralpartikkel er stærkt varierende kan man ikke vente, at de enkelte Atomgrupper, som forekommer paa denne, alle har samme Syrestyrke. Havde de det, vilde en Titreringskurve for Opslemningen af en Ionbytter i Vand vise samme Form som Kurven for en enbasisk Syre, men Titreringskurver, f. Eks. for Leropslemninger, viser, at man maa opfatte Lerpartiklerne som polyvalente Syrer (*Riehm* (40) m. fl.). I deres Forhold overfor Syre- eller Basetilsætning minder Leropslemningerne i det hele taget stærkt om de kolloide Opløsninger af store Æggehvidemolekyler, der netop iflg. *Linderstrøm-Lang* (31) er at opfatte som polyvalente Syrer.

De ombyttelige Kationers Binding til Makroanionerne.

Hvis en Mineralpartikkel med elektrisk ladede Komplekser paa Overfladen er saa stor, at den rent mekanisk, f. Eks. ved Filtrering, Sedimentering el. lign., kan skilles fra den omgivende Opløsning, vil den ogsaa have Betingelser for at optræde som Ionbytter. Hvis den negativt ladede Partikkel, Makroanionen[1]), skilles fra Opløsningen, maa den nemlig af Hensyn til Elektronneutraliteten medtage saa mange positive Ioner fra Opløsningen, som svarer til Antallet af negative Ladninger paa den.

Da Mængden af negative Ladninger bestemmes af Opløsningens Brintionkoncentration, vil ogsaa Antallet af medtagne Kationer være bestemt heraf, og en Ionbytters Kapacitet svinger derfor med pH i Opløsningen, hvilket f. Eks. er vist af *Mattson* (33) og *Bacon* (2).

Medens Kvantiteten saaledes er bestemt af Brintionkoncentrationen, er Kvaliteten af Kationbelægningen bestemt af Opløsningens Indhold af de forskellige Kationer. Ved at ændre Opløsningens Sammensætning m. H. t. forskellige Kationer vil

[1]) Der vil i det følgende blive set bort fra de Tilfælde, hvor Partiklerne optræder med positive Ladninger, da de er af ringe Betydning i denne Forbindelse.

ogsaa Makroanionernes Belægning ændre sig; der finder altsaa en Udveksling eller Ombytning af Kationer Sted mellem Ionbytter og Opløsning.

Hvis Kationernes Art var uden Betydning, vilde der faas den simplest mulige Fordeling af Kationer mellem Opløsning og Ionbytter. I saa Tilfælde maatte den procentiske Andel af Ionbytterens Kationbelægning, som de forskellige Kationer indtager efter at Ionbytteren er skilt fra Opløsningen, simpelthen være den samme som den, hvormed de var repræsenterede i hele Systemet før Adskillelsen af Ionbytter og Opløsning. Fordelingen af de to monovalente Kationer A^+ og B^+ vilde saaledes være bestemt ved Ligningen:

$$\frac{(A)}{(B)} = \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (11)$$

Vi har allerede set, at dette ikke er Tilfældet; kun ved Ombytningen af Kalium og Ammonium har vi en Tilnærmelse dertil. Naar det ikke er Tilfældet, kan det kun skyldes, at nogle Kationer bindes stærkere til Ionbytteren af dens negative Ladninger end andre, og de Kationer, der bindes stærkest, vil derfor blive forholdsvis stærkere repræsenteret i Ionbytterens Kationbelægning end i Opløsningen.

Under Forudsætning af, at Ionbytterens Overflade er fuldstændig uniform, d. v. s. at alle negative Ladninger og dermed ogsaa de til disse bundne Kationer er fuldstændig ensstillede m. H. t. Paavirkninger fra Omgivelserne, og at Ladningerne er fjernet saa langt fra hverandre, at deres indbyrdes Paavirkning er minimal, kan man betragte hver Ladningsgruppe som et Molekyle for sig. Ionbytningsprocessen kan da skrives som en kemisk Proces mellem disse Molekylgrupper paa den ene Side og Opløsningens Kationer paa den anden Side. Har man f. Eks. en Ionbytter med Overfladegrupperne $\equiv$ IA, hvor $\equiv$ I er den negative Gruppe, som er bundet til Makroanionen med et eller andet Antal Valenser, medens A er den ombyttelige Kation, vil Reaktionen med en Opløsning, indeholdende Kationerne B^+, forløbe efter Ligningen:

$$\equiv IA + B^+ \rightleftarrows \equiv IB + A^+$$

Denne Ligning fører til den allerede gentagne Gange omtalte og benyttede Massevirkningsligning for Ionbytningsprocesserne:

$$\frac{(A)}{(B)} = k_{A:B} \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (8)$$

Ionbytningsforsøgene har imidlertid vist, at man kun i ganske specielle Tilfælde har været i Stand til at bringe de eksperimentelle Data i Overensstemmelse med denne Ligning, og i langt de fleste Tilfælde svigter den.

Forklaringen herpaa er den ganske simple, at saa ideelle Forhold, som er Forudsætningen for denne Ligning, ikke findes ved de fleste Ionbyttere. Ombytningsforholdene for et givet Kationpar og Styrken af de enkelte Kationers Binding til saavel naturlige som kunstige Ionbyttere maa tværtimod være meget varierende, og selv paa den enkelte Ionbytter kan de ikke regnes for konstante, idet Overfladen af denne ikke kan betragtes som en Samling ensartede Molekylgrupper, da de enkelte Ladninger sandsynligvis er anbragt i meget forskellige Positioner, saa at Overfladen snarere maa betragtes som en Samling af forskellige Molekylgrupper.

Denne Opfattelse støttes af den allerede omtalte Kendsgerning, at Ionbytternes Brintforbindelser ikke kan betragtes som monovalente Syrer, men maa regnes for at være Blandinger af Syrer med forskellig Dissociationskonstant.

Baade *Jenny* (23) og *Møller* kommer ved teoretiske Betragtninger over Ionbytningens Natur, der i Hovedsagen baseres paa den helmholz'ske Opfattelse af Dobbeltlaget, til det Resultat, at det er sandsynligt, at Kationernes Egenskaber har den alt overvejende Indflydelse paa Ionbytningsforholdene, fordi Makroanionerne er saa store, at deres Indflydelse vil være ret ensartet i alle Tilfælde. Derfor kommer *Møller* ogsaa paa den Tanke, at Ombytningskonstanten for et givet Ionpar bestemt ved een Ionbytter muligvis kan overføres til andre Ionbyttere. *Møller* undlader dog ikke selv at tage visse Forbehold overfor Idéen, der, som det her er vist ved de eksperimentelle Undersøgelser, heller ikke kan realiseres.

Saa snart man ikke længere, som *Helmholz,* regner med en plan Overflade paa Makroanionen, men tillægger den en Struktur, vil topografiske eller steriske Forhold kunne blive af afgørende Betydning for Forløbet af Ombytningen af to Kationer. Man kan f. Eks. tænke sig de negative Ladninger anbragt i Furer, Spalter eller Kanaler. I saadanne Tilfælde vil den lille Kation komme til at sidde forholdsvis bedre fast og være vanskeligere at fortrænge med en større, end Tilfældet

vilde være, hvis den var anbragt paa et Sted, hvor den var tilgængelig fra alle Sider. I Permutitter og Zeolitter med meget stor Ombytningskapacitet maa der jo oven i Købet tillægges Makroanionen en Slags Svampstruktur med baade indre og ydre Overflader. Indgangen til de indre Overflader kan da være saa snæver, at den kun kan passeres af smaa Ioner, som det derved bliver umuligt at fortrænge med Ioner, der er saa store, at de ikke kan passere Aabningen. Dette Forhold kaldes Blokadevirkning og er iagttaget af *Wiegner* og *Cernescu* (51). De fandt særlig udprægede Blokadefænomener ved Forsøg med Zeolitten Chabasit, hvor Ionbytningen foregaar inde i selve Krystalgitret, der har saa store Masker, at de almindelige monovalente Metalioner som K^+ eller Na^+ uhindret kan bytte Plads derinde, medens store organiske Kationer (der benyttedes forskellige Aminiumioner) ikke kan trænge derind.

„Udfældede" Kationer.

For at bringe *Rotmund* og *Kornfelds* Forsøgsdata i Overensstemmelse med den simple Ligning (6) fremsatte *Møller* den Teori, at naar f. Eks. Ombytningen af Sølv og Natrium ikke forløb som forudsat iflg. Ligningen, saa var Aarsagen den, at medens Na-Ionernes Forbindelse med Permutitten var at betragte som »letopløselig«, maatte man betragte Sølvpermutitten som »tungtopløselig«. Nærmere forklaret vil det sige, at alle Na-Ionerne, som indgaar i Permutittens Kationbelægning bibeholder deres Ionkarakter uforandret, medens Sølvatomerne kun i ringe Mængde optræder som Ioner.

Det kan hertil bemærkes, at det altid maa blive en Strid om Ord, om man vil betegne en vis Permutitforbindelse som »tungtopløselig« eller »letopløselig«. Da Permutitanionen selv er tungtopløselig, maa alle dens Kationforbindelser ogsaa blive tungtopløselige i rent mekanisk Forstand. Det samme kan siges til Spørgsmaalet om, hvorvidt Permutitforbindelserne maa anses for svage eller stærke Elektrolytter. Om en fuldstændig Dissociation i egentlig Forstand kan der aldrig blive Tale, alene af den Grund, at naar Anionen paa Grund af sin Størrelse er ubevægelig, kan der kun levnes de til den knyttede Anioner et Bevægelsesrum af en vis Gennemsnitsstørrelse, som muligvis varierer med Kationens Art.

Møller benytter ved den matematiske Beregning af sin Teoris Konsekvenser en mærkelig Kombination af Ionbytnings-

love og Opløselighedsprodukter og kommer derved til en Ligning, der tilfældigvis giver nogenlunde brugbare Resultater. Desværre gives der ham ikke Lejlighed til yderligere Brug af den nye Teori, idet der ikke ved hans egne Eksperimenter fandtes nogen Anledning til at tage den i Brug.

Man bør dog ikke anvende noget, der ligner Opløselighedsprodukter, paa en Proces, hvor Anionen er ubevægelig, og hvor alle Processerne finder Sted paa Overfladen. Derimod er der intet til Hinder for at antage, at Forholdet mellem en Ionbytters Evne til at binde to forskellige Kationer er forskelligt paa forskellige Steder af Ionbytterens Overflade svarende til, at der ved et Ionbytningsforsøg vilde kunne findes smaa og store k-Værdier for forskellige Dele af Ionbytteren.

Disse k-Værdier kan blive saa store, at det kan komme til at se ud, som om den stærkest bundne Kation slet ikke kan fortrænges af den Ion, som bindes svagere. Ombytningsprocessen bliver da tilsyneladende irreversibel, og dette gives der adskillige Eksempler paa.

At den saaledes bundne Kation imidlertid ikke kan betragtes som »udfældet«, kan man vise ved at forsøge en Ombytning med andre Kationer. Finder man da een, der har en Fortrængningsevne af samme Størrelsesorden som den »udfældede«, vil det vise sig, at Ombytningen forløber ganske normalt.

Dette kan illustreres ved et Eksempel:

Behandler man NH_4-Forbindelsen af den førnævnte Permutit G med Kalciumkloridopløsning med det Formaal at omdanne den til en Ca-Permutit, viser det sig uhyre vanskeligt at fjerne de sidste 20 pCt. af Ammoniumindholdet.

Selv ved Vaskning med store Mængder 0.5 molær $CaCl_2$ lykkedes det kun at faa ombyttet ca. 1.75 mækv. NH_4 pr. g med Ca; medens der paa Permutitten blev ca. 0.35 mækv. tilbage. Den sidste Femtedel af Permutittens Ammoniumindhold er derfor tilsyneladende tilstede i ikke ombyttelig Tilstand, altsaa »udfældet«. Men det er ogsaa kun tilsyneladende, for behandler man Permutitten med KCl eller NaCl lykkes en total Ombytning altid uden Vanskelighed, hvilket ses af flg. Forsøg:

En Række Portioner NH_4-Permutit à 2 g (4.21 mækv.) afvejedes og anbragtes paa hver sit Filter i en lille Tragt. Permutitprøverne udvaskedes med 0.5 molær $CaCl_2$-Opløsning og for hver 100 ml, der løb igennem, analyseredes Filtratet. Af Tabel 13 ses, at efter Vaskning med 400 ml, ombyttedes der praktisk talt ikke mere Ammonium med Kalcium. Der vaskedes saa videre med forskellige andre

Saltopløsninger, idet een Prøve vaskedes med 100 ml $CaCl_2$-Opløsning, 1 med 1 molær KCl, 1 med 1 molær NaCl og endelig den sidste med 0.5 molær $BaCl_2$.

Det viste sig nu, at Kaliumionerne og Natriumionerne meget let fortrængte de NH_4-Ioner, som Kalciumionerne ikke kunde fortrænge. At Ca-Ionen er toladet, og de andre kun har een Ladning, kan dog ikke være Aarsagen til Forskellen, idet ogsaa Ba-Ionerne, der ganske vist er meget mere energiske end Ca-Ionerne, kan fortrænge de tilbageværende Ammoniumioner.

Tabel 13. Udludning af NH_4-Permutit med 0.5 mol. $CaCl_2$-Opløsning.

mækv. NH_4+ i Fraktioner à 100 ml

1.	2.	3.	4.	5. Fraktion Fortrængnings-middel	mækv. NH_4
2.78	0.38	0.19	0.09	0.5 mol. $CaCl_2$	0.04
2.70	0.47	0.18	0.08	1.0 » KCl	0.75
2.77	0.39	0.19	0.08	1.0 » NaCl	0.45
2.76	0.39	0.18	0.07	0.5 » $BaCl_2$	0.48

Homovalente og heterovalente Ionbyttere.

Vi saa Side 44, at Ionbytningsforsøg kun under visse Forudsætninger vil være i Stand til at give Resultater, som kan bringes i Overensstemmelse med de simple Ligninger (6) eller (8).

En Ionbytter, der opfylder disse Forudsætninger, vil vi her kalde for homovalent, idet vi dog straks gør os klart, at en saadan homovalent Ionbytter egentlig kun er et Ideal, vi opstiller, og at alle reale Ionbytter, saavel naturlige som kunstige, vil være mere eller mindre heterovalente.

Ligesom vi har Lov til at opfatte en polyvalent Syre som en Blanding af monovalente Syrer, har man imidlertid ogsaa Lov til at opfatte en heterovalent Ionbytter som en Blanding af homovalente Ionbyttere.

Bestemmer vi Ombytningsfaktorerne (k-Værdierne) for et givet Ionpar ved en heterovalent Ionbytter og beregner dem efter Lign. (8) i den Tro, at vi har med en homovalent Ionbytter at gøre, saa vil man se, at k-Værdierne ændrer sig med Ionforholdet, ligesom vi vilde faa »Dissociationskonstanter« varierende med Forholdet Syre : Salt, hvis vi bestemte disse for en

Blanding af Syrer i den Tro, at vi havde med en ren monovalent Syre at gøre.

Der skal nu gøres et Forsøg paa at udregne, hvorledes Ionbytningsfunktionen vil komme til at se ud for en saadan heterovalent Ionbytter. Først taget det simple Tilfælde, at Ionbytteren kun bestaar af en Blanding af to homovalente Ionbyttere. Dens samlede Kapacitet T_s kan da deles i to Dele T_1 og T_2, hvoraf den første Part skyldes en Ionbytter, der ved Ombytning af Kationerne A^+ og B^+ følger Ligningen:

$$\frac{(A)_1}{(B)_1} = k_1 \frac{[A^+]}{[B^+]} \tag{12}$$

og den anden Part T_2, ombytter A og B i Henhold til Ligningen:

$$\frac{(A)_2}{(B)_2} = k_2 \frac{[A^+]}{[B^+]} \tag{13}$$

Sættes nu $\frac{[A^+]}{[B^+]} = f$, faas af Ligningerne (12) og (13):

$$\frac{(A)_1 + (A)_2}{(B)_1 + (B)_2} = \frac{(A)_s}{(B)_s} = \frac{(B)_1 \cdot k_1 + (B)_2 \cdot k_2}{(B)_1 + (B)_2} \cdot f \tag{14}$$

Denne Ligning bliver ved Indførelse af $T_1 = (A)_1 + (B)_1$ og $T_2 = (A)_2 + (B)_2$ til:

$$\frac{(A)_s}{(B)_s} = \frac{T_1 \cdot k_1 \, (k_2 f + 1) + T_2 k_2 \, (k_1 f + 1)}{T_1 \, (k_2 f + 1) + T_2 \, (k_1 f + 1)} \cdot f \tag{15}$$

For en given Værdi af f bliver altsaa den $k_{A:B}$-Værdi, som kunde beregnes ved Anvendelse af Ligning (8) paa den heterovalente Ionbytter, udtrykt ved Formlen:

$$k_{A:B} = \frac{T_1 \, k_1 \, (k_2 f + 1) + T_2 k_2 \, (k_1 f + 1)}{T_1 \, (k_2 f + 1) + T_2 \, (k_1 f + 1)} \tag{16}$$

Betragter vi saaledes $k_{A:B}$ som Funktion af $f(= \frac{[A^+]}{[B^+]})$ findes, at denne Funktions Form — kvalitativt set — svarer fuldstændig til det ved Ionbytningsforsøgene fundne, hvilket tydeligt fremgaar, naar man sammenligner Fig. 1 med Fig. 5, hvor der til Eksempel er givet Værdierne af $k_{A:B}$ for en Blanding af lige Dele homovalent Permutit ved forskellige Værdier af $[A^+] : [B^+]$, naar k_1 er sat til 10 og k_2 er sat til 2.

Af særlig Betydning for Jordbundskemien er det, at $k_{A:B}$-Værdien antager definerede Grænseværdier for $[A^+] : [B^+] = 0$

og $[A^+] : [B^+] = \infty$, og Udtrykkene for disse er relativt simple, idet vi faar:

$$\lim_{f \to 0} k_{A:B} = \frac{T_1 k_1 + T_2 k_2}{T_s} \tag{17}$$

og

$$\lim_{f \to \infty} k_{A:B} = \frac{k_1 k_2 T_s}{T_1 k_1 + T_2 k_2} \tag{18}$$

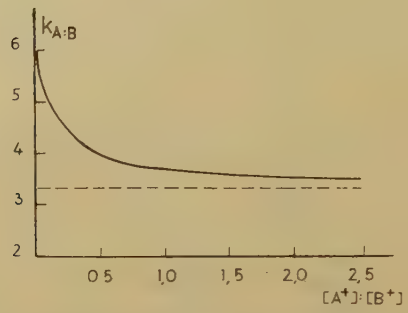

Fig. 5. $k_{A:B}$-Værdiens Afhængighed af $[A+] : [B+]$ for $k_1 = 10$ og $k_2 = 2$.

Tages nu det helt almindelige Tilfælde, hvor en heterovalent Ionbytter bestaar af n homovalente Ionbyttere med Kapaciteterne T_1, T_2, T_3, ... T_n og de tilsvarende k-Værdier k_1, k_2, k_3, ... k_n findes følgende Formel for $k_{A:B}$

$$k_{A:B} = \frac{\frac{T_1 k_1}{k_1 f + 1} + \frac{T_2 k_2}{k_2 f + 1} + \frac{T_3 k_3}{k_3 f + 1} + \cdots + \frac{T_n k_n}{k_n f + 1}}{\frac{T_1}{k_1 f + 1} + \frac{T_2}{k_2 f + 1} + \frac{T_3}{k_3 f + 1} + \cdots + \frac{T_n}{k_n f + 1}} \tag{19}$$

Det vil naturligvis kun i sjældne Tilfælde — for ikke at sige aldrig — være muligt eksperimentelt at bestemme alle de Konstanter, der indgaar i en saadan Ligning, og den har derfor ogsaa kun teoretisk Interesse. Det væsentligste ved den er, at ogsaa den har definerede Grænseværdier for $f = 0$ og $f = \infty$, nemlig:

$$\lim_{f \to 0} k_{A:B} = \frac{T_1 k_1 + T_2 k_2 + T_3 k_3 + \cdots\cdots + T_n k_n}{T_s} \tag{20}$$

og

$$\lim_{f \to \infty} k_{A:B} = \frac{T_s}{\frac{T_1}{k_1} + \frac{T_2}{k_2} + \frac{T_3}{k_3} + \cdots \frac{T_n}{k_n}} \tag{21}$$

D. Eksperimentelle Undersøgelser II. Ionbytningens Forløb ved relativt stor Forskel paa de ombyttende Kationers Mængde.

Koncentrationens Indflydelse.

Ved de foran refererede k-Værdi-Bestemmelser for to monovalente Kationers Ombytning er der ved Udregningen af k overalt benyttet de støkiometriske Koncentrationer af de i Ionbytningen deltagende Kationer.

Det er dog allerede nævnt, at det egentlig ikke er Koncentrationerne af de to Kationer, der bestemmer Ionbytningens Forløb, men derimod deres Aktiviteter. Ved Ionbytninger, hvor kun monovalente Ioner deltager, vil det imidlertid, hvis Ionbytningen foregaar i fortyndede Opløsninger, næppe være nødvendigt at regne med Aktivitetskoefficienterne, da de for de fleste monovalente Kationer vil være omtrent lige store. I Massevirkningsudtrykket:

$$\frac{(A)}{(B)} = k_{A:B} \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \qquad (6)$$

er a_{A^+} og a_{B^+} Aktiviteterne af de to Kationer A^+ og B^+ i Opløsningen, og de fremkommer som et Produkt af deres molære Koncentration og de respektive Aktivitetskoefficienten f_{A^+} og f_{B^+}, d. v. s.:

$$a_{A^+} = f_{A^+}[A^+] \text{ og } a_{B^+} = f_{B^+}[B^+].$$

Ligning (6) kan derfor ogsaa skrives:

$$\frac{(A)}{(B)} = k_{A:B} \frac{f_{A^+}[A^+]}{f_{B^+}[B^+]} \qquad (22)$$

men naar f_{A^+} er lig f_{B^+}, kan vi altsaa se bort fra Aktivitetskoefficienterne og regne enten med de molære Koncentrationer eller de absolutte Mængder af A^+ og B^+.

Møller (34), der i Overensstemmelse hermed har beregnet k-Værdierne for sine Ionbytningsforsøg uden først at beregne Aktiviteterne, mener dog ikke, at dette er tilladeligt, saa snart Opløsningens samlede molære Koncentration overstiger 0.1 molær. Han anfører, som nævnt, at dette kan være Aarsagen til k-Værdiernes manglende Konstans i andre Forskeres Forsøg, hvoraf de fleste netop er udført ved ret høje Koncentrationer.

Det var ved de i det følgende omtalte Forsøg i mange Tilfælde nødvendigt at anvende meget høje Saltkoncentrationer.

Derfor var det — for en Sikkerheds Skyld — ligeledes nødvendigt først at undersøge, i hvor høj Grad Ændringerne i Saltkoncentrationerne, altsaa i Aktivitetskoefficienterne, havde Indflydelse paa Ombytningen af to Kationer. Ganske vist skulde man ikke vente nogen stor Indvirkning; for betragter man de støkiometriske Aktivitetskoefficienter, som gives for Klorider af de her anvendte monovalente Kationer i forskellige Tabelværker (f. Eks. *Landolt-Börnstein*), saa vil man se, at de ikke er særlig forskellige ved samme molære Koncentration. Man kan dog ikke paa Forhaand gaa ud fra, at disse Aktivitetskoefficienter, der er bestemt ved elektrometriske Maalinger, er identiske med dem, som gælder for Ionbytningsprocesserne.

Det er ogsaa specielt med Hensyn til jordbundskemiske Undersøgelser af stor Interesse at faa et Skøn over Koncentrationens Indflydelse, fordi man der næsten altid er henvist til at arbejde med forholdsvis høje Koncentrationer af det fortrængende Salt ved Bestemmelser af ombytteligt Kalium, hvis man vil opnaa saa meget Kalium i Ekstrakterne, som er nødvendigt for at faa en sikker og bekvem Analyse.

Følgende Forsøgsserie udførtes derfor: Til 50 ml af forskellige Natriumkloridopløsninger sattes saa meget af en ren NH_4-Permutit (2.08 mækv. NH_4/g), at Forholdet mellem Natriumklorid og Permutit i alle Tilfælde var det samme, nemlig g Permutit: $C_{NaCl} = 5$. Dette Forhold var valgt saadan, at ca. Halvdelen af Permutittens NH_4-Indhold kunde ventes ombyttet med Na, men da Forholdet $NH_4 : Na$ i alle Forsøg var det samme, vilde en eventuel Forskel i den udbyttede Mængde Ammonium pr. g Permutit kun kunne skyldes de ændrede Koncentrationer (Aktivitetskoefficienter).

Tabel 14. Ombytning af Ammonium og Natrium ved forskellig Koncentration.

Tilsat g Perm.	[NaCl]	Fortrængt mækv. NH_4+ ialt	pr. g	$k_{NH_4:Na}$
0.5	0.1	0.548	1.096	7.3
1.0	0.2	1.090	1.090	7.4
2.0	0.4	2.174	1.087	7.5
2.5	0.5	2.718	1.087	7.5
4.0	0.8	4.32	1.080	7.6
5.0	1.0	5.42	1.085	7.5
10.0	2.0	10.79	1.079	7.7
20.0	4.0	21.48	1.074	7.9

Forsøgene viser, at Forskydningen i k-Værdierne, som det ses af Tabel 14, er forholdsvis lille og uden nogen praktisk Betydning. Den er i hvert Fald ingenlunde i Stand til at forklare Ændringer i k-Værdierne af den Størrelsesorden, som f. Eks. findes i *Rothmund* og *Kornfelds* Forsøg.

Forsøg af samme Art udførtes med K-Permutit G og med andre Permutittyper, bl. a. Natrolith og Ler, og de viste tilsvarende Resultater. I Reglen konstateredes en lille Stigning i k-Værdierne ved høj Koncentration, men Eksempler paa det modsatte fandtes ogsaa. Forskydningerne var alle uden praktisk Betydning.

Fortrængning med koncentrerede Opløsninger.

Da det var vist, at Koncentrationsændringer alene ikke kan ændre Ombytningsforholdene væsentligt, anstilledes en Række Forsøg til Bestemmelse af, hvorledes k-Værdierne ændrer sig, naar Fortrængningen af den paa Permutitten siddende Kation gøres meget stærk ved at anvende stigende Koncentrationer af fortrængende Salt overfor forholdsvis smaa Mængder Permutit. Der skal som Eksempler herpaa kun gives et Par Forsøgsrækker, begge med Natriumkloridopløsning anvendt dels overfor NH_4-Permutit G og dels overfor K-Permutit G.

Naar der ikke her medtages flere Forsøgsserier, skyldes det, at lignende Forsøg findes i Massevis i Litteraturen. Da Resultaterne af den Slags Forsøg er individuelle for den anvendte Ionbytter, og de fundne k-Værdier ikke kan anvendes paa andre Ionbyttere, vil en systematisk Bestemmelse af k-Værdier for en Mængde forskellige Ionkombinationer kun have meget begrænset Værdi. Den, som skal bruge k-Værdierne, maa i Reglen alligevel nybestemme dem for den i hans Tilfælde foreliggende Ionbytter, og til en Bedømmelse af de rent kvalitative Forskelligheder mellem de almindeligste Kationer foreligger der allerede tilstrækkelige Forsøgsdata.

Der er til Forsøgene i alle Tilfælde anvendt 50 ml NaCl-Opløsning, som er sat til henholdsvis 1, 2 og 4 g Permutit. De anvendte Koncentrationer og de dermed fundne Ombytninger findes i Tabellerne 15 og 16. Forsøgstiden var 6 Døgn for samtlige Forsøg.

Man ser, at k-Værdierne i Tabel 15, som det var at vente, stiger stærkt med stigende Koncentrationer af NaCl ved Forsøgets Begyndelse og dermed ogsaa med Forholdet $[Na^+]$:

Tabel 15. Ombytning af Kalium med Natrium.

K-Permutit G: 2.04 mækv./g. 50 ml Opløsning.

Molaritet af tilsat NaCl	g Permutit	[K+] = ((Na))	Milliækvivalenter [Na+]	((K))	$\frac{[K^+]}{[Na^+]}$	$k_{K:Na}$
0.1	1	0.86	4.14	1.18	0.208	6.6
»	2	1.33	3.67	2.75	0.362	5.7
»	4	1.93	3.07	6.23	0.628	5.1
0.2	1	1.08	8.92	0.96	0.121	7.3
»	2	1.73	8.27	2.35	0.209	6 5
»	4	2.62	7.38	5.54	0.355	6.0
0.4	1	1.27	18.73	0.77	0.068	8.9
»	2	2.12	17.88	1.96	0.119	7.8
»	4	3.43	16.57	4.73	0.207	6.6
0.8	1	1.47	38.53	0.57	0.038	10.2
»	2	2.55	37.45	1.53	0.068	8.8
»	4	4.25	35.85	3.91	0.119	7.7
1.0	1	1.49	48.5	0.55	0.031	12.0
»	2	2.62	47.4	1.46	0.055	10.1
»	4	4.55	45.4	3.61	0.100	7.9
2.0	1	1.65	98.3	0.39	0.017	14.0
»	2	3.00	97.0	1.08	0.031	11.6
»	4	5.32	94.7	2.84	0.056	9.5
4.0	1	1.79	198.2	0.25	0.009	15.5
4.0	2	3.30	196.7	0.78	0.017	14.1
»	4	5.97	194.0	2.19	0.031	11.9

$[NH_4^+]$ ved dets Afslutning. Ved Anvendelse af 4 molær NaCl sidder de sidste NH_4- eller K-Ioner saa fast, at k-Værdierne stiger til 15 og derover. Der maa altsaa være Dele af Permutitten, hvor disse Ioner sidder endnu fastere i Forhold til Natriumionerne end svarende til denne k-Værdi, men det behøver jo kun at være smaa Partier. Ved Sammenligning af de forskellige Koncentrationer ved forskellige Permutitmængder, f. Eks. 1 g Permutit til 0.1 mol. NaCl med 2 g Permutit i 0.2 mol. NaCl og 4 g Permutit i 0.4 mol. NaCl ses, at Reglen om, at Koncentrationens Størrelse (Aktiviteten) ingen Rolle spiller, bekræftes.

Ved at sammenligne Tabel 15 med Tabel 16 vil man desuden opdage, at Kalium og Ammonium har k-Værdier af samme Størrelsesorden. Ved samme Ionforhold sidder Kalium

Tabel 16. Ombytning af Ammonium med Natrium.

NH_4 Permutit G: 2.10 mækv./g, 50 ml Opløsning.

Molaritet af tilsat NaCl	g Permutit	Milliækvivalenter $[NH_4^+] = ((Na))$	$[Na^+]$	$((NH_4))$	$\frac{[NH_4^+]}{[Na^+]}$	$k_{NH_4:Na}$
0.1	1	0.87	4.13	1.23	0.211	6.7
»	2	1.35	3.65	2.85	0.370	5.7
»	4	1.98	3.02	6.42	0.655	4.9
0.2	1	1.11	8.89	0.99	0.125	7.1
»	2	1.76	8.24	2.44	0.214	6.5
»	4	2.72	7.28	5.68	0.374	5.6
0.4	1	1.31	18.69	0.79	0.070	8.6
»	2	2.19	17.81	2.01	0.123	7.5
»	4	3.56	16.44	4.84	0.216	6.3
0.8	1	1.50	38.50	0.60	0.039	10.3
»	2	2.62	37.38	1.58	0.070	8.6
»	4	4.41	35.59	3.99	0.124	7.3
1.0	1	1.58	48.6	0.52	0.033	10.1
2.0	1	1.73	98.3	0.37	0.018	11.8
4.0	1	1.86	198.1	0.24	0.009	13.7

i Reglen en Anelse bedre fast end Ammonium, hvilket bekræfter de i Tabel 1 givne Resultater af den direkte Bestemmelse af Ombytningsforholdet mellem de to Kationer, der viste, at Kalium bindes nogle faa Procent stærkere til Permutit G end Ammonium. Ved en lignende Forsøgsrække med Natrolith, hvis Hovedresultater gives i Tabel 17, gør det samme Forhold sig gældende, medens k-Værdierne hver for sig er noget større end ved Permutit G.

Tabel 17. Sammenligning af k-Værdierne for K og NH_4 paa Natrolith ved Fortrængning med NaCl-Opløsninger.

1 g Natrolith, 50 ml Opløsning.

[NaCl] ved Fors. Beg.	$k_{NH_4:Na}$	$k_{K:Na}$	$k_{K:Na}:k_{NH_4:Na}$	Tilsvarende Tal for Perm. (Tabel 15 og 16)
0.1	12.3	14.0	1.14	0.99
0.2	12.3	14.4	1.17	1.03
0.4	12.9	15.0	1.16	1.04
0.8	13.0	15.5	1.19	0.99
1.0	13.2	16.3	1.22	1.19
2.0	19.5	24.2	1.14	1.18

k-Værdiernes Afhængighed af Ionforholdet.

I Figur 6 er $k_{K:Na}$ fra Tabel 15 opstillet som Funktion af Forholdet $[K^+] : [Na^+]$ i Opløsningen, og det ses, at især ved de relativt smaa Mængder Kalium er Stigningen meget stærk. Til Sammenligning er samme Tabels Resultater opstillet paa den af

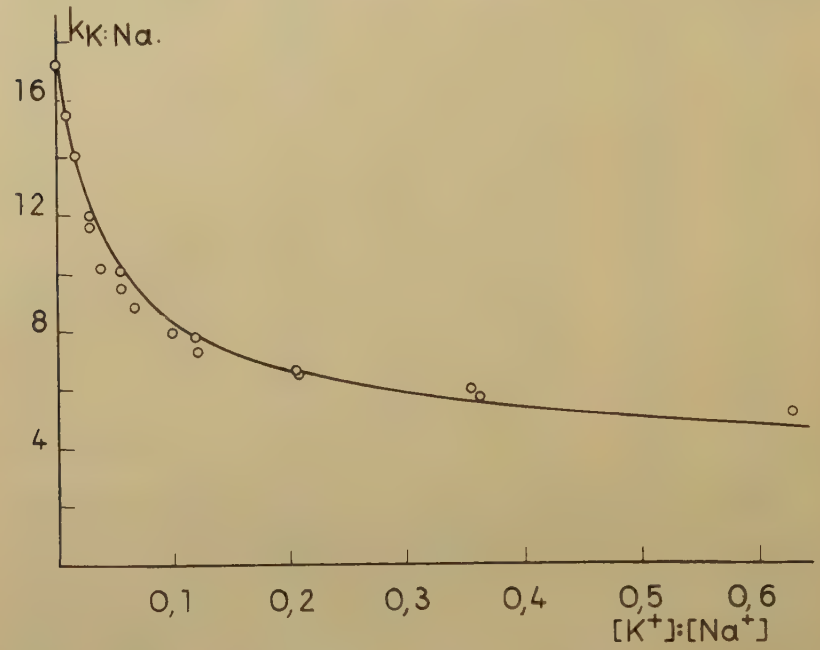

Fig. 6. k-Værdiernes Afhængighed af Opløsningens Sammensætning, numerisk fremstillet. Kurven repræsenterer de Værdier som findes ved at indsætte de eksperimentelt fundne Grænseværdier, 17.2 og 3.5 i Lign. (27).

Rotmund og *Kornfeld* benyttede Maade, idet Logaritmerne til Forholdet (K) : (Na) er sat som Funktion af de tilsvarende Værdier af $\log[K^+] : [Na^+]$ (Fig. 7). De eksperimentelle Punkter danner her en praktisk talt ret Linie svarende til Ligningen:

$$\frac{(K)}{(Na)} = 4.17 \left(\frac{[K^+]}{[Na^+]}\right)^{0.71} \qquad (23)$$

Rotmund og *Kornfelds* Ligning viser altsaa ogsaa her, at den trods dens empiriske Karakter har en forbløffende Evne til at dække de eksperimentelle Data, og som Interpolationsformel synes den at være anvendelig over et meget stort Omraade.

Den i Nærheden af Ordinataksen meget stærkt stigende Kurve i Fig. 6 rejser Spørgsmaalet, om $k_{K:Na}$-Værdierne i det hele taget har en øverste Grænseværdi. Vil man anse *Rothmund* og *Kornfelds* Ligning som gældende ubegrænset, har de det

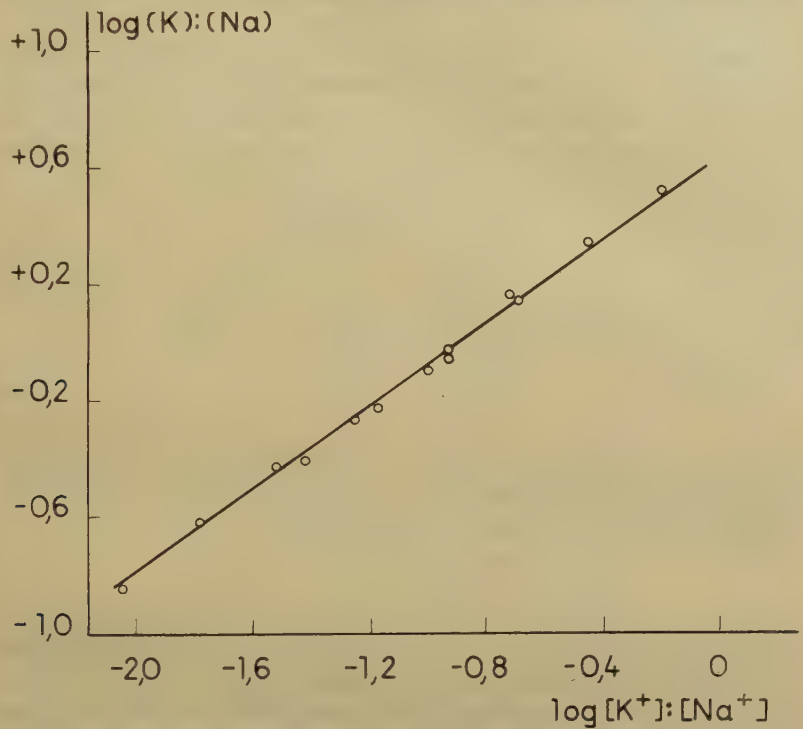

Fig. 7. k-Værdiernes Afhængighed af Opløsningens Sammensætning. Logaritmisk Fremstilling i Henh. til *Rothmunds* og *Kornfelds* Ligning. Linien repræsenterer Ligning (23).

ikke, men hvis de foran anførte teoretiske Betragtninger, der førte til Ligningerne (20) og (21) er rigtige, skal der findes en øverste Grænseværdi, selv om den godt kan være meget høj.

Ionbytninger under ekstreme Forhold.

Vil man eksperimentelt finde en Løsning paa Spørgsmaalet, om der findes en endelig Grænseværdi eller ej, kan det ikke nytte at fortsætte Forsøgene som hidtil, f. Eks. med ren Kaliumpermutit, og øge Mængderne af Natriumklorid yderligere udover de 200 mækv. pr. g Permutit, der er den højeste an-

vendte Mængde i de foran refererede Forsøg. De Mængder af Kalium, der holdes tilbage paa Permutitten, bliver nemlig meget smaa, og da de skal bestemmes som Differens mellem Totalmængden og den Mængde, der trænges ud i Opløsningen, vil Analysefejlene efterhaanden umuliggøre en blot nogenlunde paalidelig Bestemmelse af k-Værdierne.

Der gives imidlertid en anden Maade at klare Problemet paa. Har man et System indeholdende ren Na-Permutit i en ren NaCl-Opløsning og sætter lidt Kaliumsalt til det, saa vil den tilsatte Kaliummængde fordele sig mellem Permutit og Opløsning. Hvis nu $k_{K:Na}$-Værdien i Ligningen:

$$\frac{(K)}{(Na)} = k_{K:Na} \frac{[K^+]}{[Na^+]} \qquad (24)$$

har en defineret og endelig Værdi for en infinitesimal Mængde Kalium, saa gaar Ligningen over til:

$$\frac{(K)}{T_s} = k_{K:Na} \frac{[K^+]}{C_s} \qquad (25)$$

hvor T_s er Permutittens samlede Kapacitet, og C_s er den totale Saltkoncentration i Opløsningen. Ved at flytte om paa $[K^+]$ og sammentrække Konstanterne, faar man:

$$\frac{(K)}{[K^+]} = \text{konstant (for } (K) \rightarrow 0) \qquad (26)$$

Smaa Mængder Kalium vil altsaa fordele sig saaledes, at den Mængde, der bliver tilbage i Opløsningen, efter at Ligevægt er indtraadt, er proportional med den Mængde, der er tilsat. Afsætter vi derfor den Mængde Kalium, der findes i Opløsningen ved Forsøgets Slutning, som Funktion af den tilsatte Mængde Kaliumsalt, vil Kurven skære Nulpunktet under en vis Vinkel bestemt af k, T_s og C_s. Ved større Mængder Kalium forlader Kurven den rette Linie i opadgaaende Retning, dels fordi k falder og dels fordi $[Na^+]$ og (Na) mere og mere afviger fra C_s og T_s.

Er det derimod en Ligning af Form som *Rothmund* og *Kornfelds,* der gælder, d. v. s., at Potensen p ved smaa Mæng- Kalium er forskellig fra (skrevet som i Ligning (23) paa højre Side af Lighedstegnet, mindre end) 1, saa vil de første smaa Mængder Kalium bindes uhyre stærkt, og Sammenhængen mellem tilsat Kalium og Kalium i Opløsningen efter Processen beskrives af en Kurve, der nærmer sig asymptotisk til X-Aksen,

naar Kaliummængden gaar mod Nul. Skematisk kan de to Tilfælde illustreres som i Fig. 8.

Til de følgende Forsøg fremstilledes en særlig ren Na-Permutit G. Permutitten behandledes i 2 Maaneder med Opløsninger af kaliumfrit Natriumklorid (»Kahlbaums« Natriumklorid »pro analyse« var det eneste NaCl-Fabrikat, som blev fundet tilstrækkelig kaliumfrit til dette Brug). Den færdigbehandlede Permutit indeholdt ikke over 0.001 mækv. K pr. g.

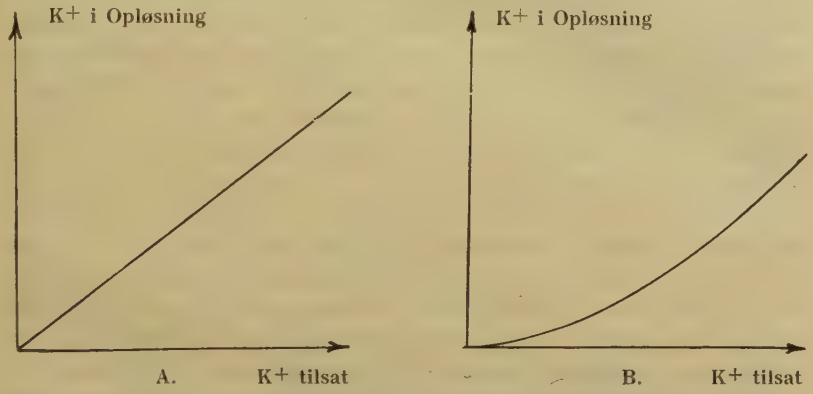

Fig. 8. Fordelingen af smaa Mængder Kalium mellem Permutit og Opløsning i Henh. til *Rothmund* og *Kornfelds* Ligning.
A: Potensen p = 1. B: Potensen p < 1.

Ombytningsevnen var 1.98 mækv. Na pr. g, altsaa uændret trods den langvarige Behandling med Natriumklorid.

Til en Række Prøver af denne Na-Permutit, hver paa 2 g, sattes 50 ml Opløsning, der i alle Tilfælde var 2 molær med Hensyn til Klorid. Hovedmængden deraf var NaCl, og Resten var de i Tabel 18 angivne Mængder KCl. Efter 6 Døgns Forsøgstid analyseredes Opløsningerne for Kalium. Disse Analyser er givne i Tabel 18 og afbildet grafisk i Fig. 9. Figuren viser, at de fundne Mængder af Kalium er meget nær proportionale med de tilsatte, hvilket siger os, at $k_{K:Na}$ har en øverste Grænseværdi, som Ligning (20) forudsætter, og den ligger, som det ses af Tabellens sidste Kolonne, i dette Tilfælde i Nærheden af 11.

Rothmund og *Kornfelds* Ligning maa altsaa, efterhaanden som Koncentrationen af een af de byttende Kationer bliver meget lille eller meget stor, faa Potensen p = 1. Hvis Ligningen afbildes i sin logaritmiske Form, som i Fig. 7, maa den

rette Linie, der i Figuren svarer til Potensen 0.71, naar Forholdet $[K^+] : [Na^+]$ bliver tilstrækkelig lille (eller stort), krumme saa meget, at den efterhaanden faar Retningskoefficienten 1.

De to Forskere har dog ikke i deres Forsøg drevet Forholdet mellem de to Ioner langt nok ud til, at denne Krumning med Sikkerhed har kunnet konstateres, hvilket forøvrigt med den anvendte Metodik vil blive svært, fordi k-Værdierne i Yderpunkterne bliver upaalidelige. Desuden maa man ogsaa være opmærksom paa den meget korte Forsøgstid, der er anvendt til disse Forsøg. I deres Forsøg med Natrium ctr. Thallium er der dog fundet en krum Kurve, hvis Retningskoefficient ved lille Forhold for Tl : Na nærmer sig 1. Denne Krumning er dog i Afhandlingen tydet som et Knæk, der forklares ved, at Na- og Tl-Permutitterne i Knækpunktet danner et Tofasesystem.

Det vil ses af Tabel 18 I, at de fundne $k_{K:Na}$-Værdier er betydeligt mindre end den, der i Forsøget Side 54 er naaet ved at anvende 4 molær NaCl-Opløsning overfor ren K-Permutit. Dette kan forklares ved, at vi ogsaa ved disse Forsøg maa regne med den i forrige Afsnit omtalte Reaktionstræghed. Der er i de her beskrevne Forsøg sket en Indbytning af Kaliumioner, mens der ved Forsøget Side 54 er Tale om en Udbytning. Man maa som Følge heraf finde højere k-Værdier i det sidste Tilfælde end i det første. De to Hold k-Værdier kan derfor ikke direkte sammenlignes; for at faa sammenlignelige Tal, maa $k_{K:Na}$ bestemmes for Tilfælde, hvor smaa Mængder Kalium f j e r n e s fra Permutitten.

Til en saadan Bestemmelse anvendtes nogle Blandingspermutitter, fremstillet af den kaliumfrie Permutit G, paa følgende Maade: Der afvejedes 3 Portioner Na-Permutit à 20 g, og til disse sattes 50 ml KCl-Opløsninger indeholdende henholdsvis 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 og 2.5 mækv. K. De vaade Permutitter henstilledes i flade Glasskaale, indtil Vandet var dampet bort, hvorpaa der tilsattes 50 ml destilleret Vand, som efter 1 Times Forløb filtreredes fra. En Analyse af Filtraterne viste, at det tilsatte Kalium nu var saa godt som fuldstændig optaget af Permutitten, idet der f. Eks. i den Prøve, der havde faaet tilsat 2.5 mækv. K, kun var 0.018 mækv. tilbage i Opløsningen. Denne lille Mængde er der i det følgende set bort fra, idet der er regnet med, at det tilsatte Kalium fandtes i de 20 g Permutit. Permutitterne tørredes ved 70 °, Fugtning med Vand og Tørring gentoges ialt 3 Gange. Efter den sidste Tørring opbevaredes de 5 Prøver, der ikke havde ændret deres Vægt kendeligt ved Behandlingen, ca. 2 Aar i Laboratoriet i tæt tillukkede Glas.

Efter de to Aars Lagring benyttedes de 5 Prøver til Forsøg ganske svarende til det foregaaende, hvor de smaa Mængder Kalium tilsattes gennem Opløsningen. I denne Serie fandtes de smaa Mængder Kalium altsaa allerede i Permutitten, og Fortrængningen skete derfor med ren NaCl-Opløsning, hvoraf der benyttedes 50 ml 2 molær pr. 2 g Permutit. Efter 6 Dages Forløb fandtes de i Tabel 18 II opførte Mængder af Kalium i Opløsningen, og paa den grafiske Fremstilling i Fig. 9 ses det, at principielt er Ombytningens Forløb ogsaa her i Overensstemmelse med Formodningen om en endelig Grænseværdi for $k_{K:Na}$. Den mindre Hældning af Linien svarer, som ventet, til en større k-Værdi, og af Tabellen ses, at Gennemsnittet 17.2 vil passe udmærket ind i Kurven paa Fig. 6.

Endelig blev der med disse K-Na-Permutitter ogsaa udført en Serie Bestemmelser med 4 Timers Reaktionstid ved ca. 100 °. Derved fandtes de i Tabel 18 III givne Tal, og af Fig. 9 ses, at de i Størrelse ligger mellem de to første Seriers, idet de repræsenterer den endelige Ligevægt.

Tabel 18. Bestemmelser af $k_{K:Na}$ for smaa Mængder Kalium. 2 g Permutit G, 50 ml 2 molær Kloridopløsning.

Milliækvivalenter Kalium tilsat (T).	fortrængt (y).	$\frac{T}{y}$	$k_{K:Na}$	
I. Ren Na-Permutit. K tilsat i Opløsning. Temp. 20° C, 6 Døgn.				
0.05	0.035	1.428	10.9	
0.10	0.069	1.450	11.4	Gennemsnit 10.9
0.15	0.106	1.414	10.5	
0.20	0.139	1.438	11.1	
0.25	0.176	1.420	10.7	
II. Na-Permutit med lidt K. Ren NaCl-Opløsning. Temp. 20° C, 6 Døgn.				
0.05	0.030	1.667	16.9	
0.10	0.061	1.640	16.2	Gennemsnit 17.2
0.15	0.089	1.686	17.3	
0.20	0.117	1.708	17.9	
0.25	0.147	1.700	17.7	
III. som II. Temp. 100° C, 4 Timer.				
0.05	0.034	1.471	11.9	
0.10	0.067	1.493	12.4	Gennemsnit 12.1
0.15	0.099	1.515	13.0	
0.20	0.137	1.460	11.6	
0.25	0.168	1.487	12.3	

I Tilslutning hertil skal anføres en Bestemmelse af den anden (nedre) Grænseværdi for $k_{K:Na}$. Der anvendtes hertil 2 g K-Permutit, hvortil sattes 50 ml 0.1 molær KCl-Opløsning + smaa Mængder NaCl stigende fra 0.05 til 0.25 mækv. Reaktions-

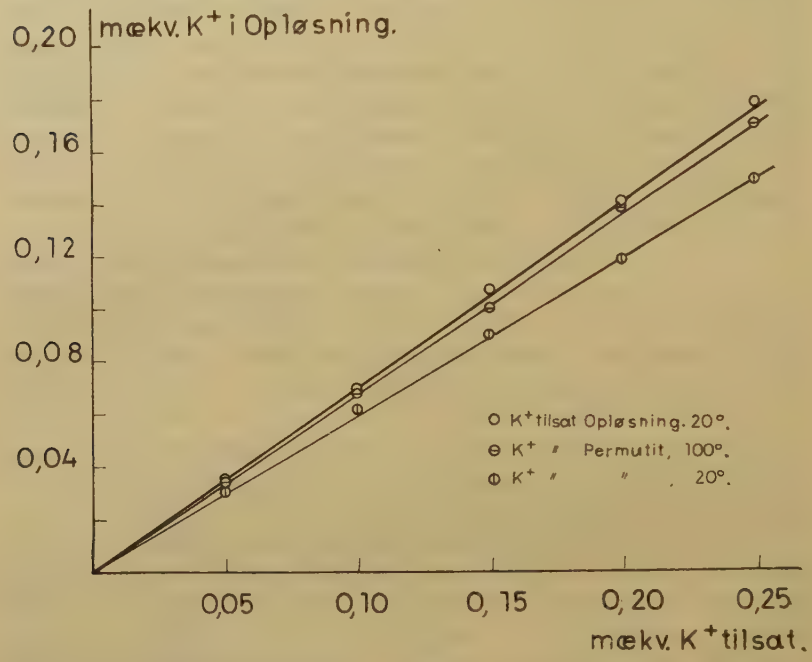

Fig. 9. Ionbytningsforsøg med smaa Mængder Kalium paa Na-Permutit g.

tiden var her 7 Døgn, og ved at analysere Opløsningerne for Natrium efter Forsøgets Slutning fandtes de i Tabel 19 og Fig. 10 givne Resultater.

Tabel 19. Bestemmelse af $k_{K:Na}$ for smaa Mængder Natrium. 2 g K-Permutit, 50 ml 0.1 mol. KCl-Opløsning.

Milliækvivalenter Natrium. tilsat (T)	fortrængt (y)	$\frac{T}{y}$	$k_{K:Na}$	
0.05	0.041	1.220	3.7	
0.10	0.083	1.206	4.0	Gennemsnit 3.5
0.15	0.123	1.218	3.7	
0.20	0.157	1.273	2.9	
0.25	0.202	1.238	3.4	

Den grafiske Fremstilling af disse Forsøg i Fig. 9 og 10 viser al ønskelig Lighed med den i Fig. 8 A skitserede, og viser os altsaa, at der virkelig findes en øvre og en nedre Grænseværdi for $k_{K:Na}$ ved den paagældende Permutit. Dette betyder ogsaa, at der ved Ombytning af smaa Mængder Kalium kan regnes med en enkelt k-Værdi, nemlig den øvre Grænseværdi, naar blot der bruges en stærk Fortrængningsopløsning. Man er derfor ogsaa under saadanne Betingelser i Stand til at bruge

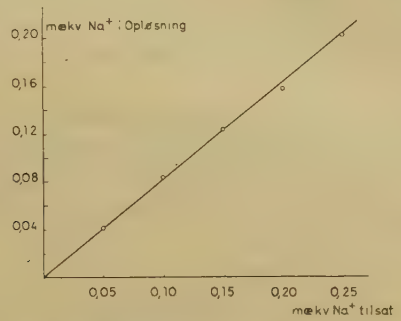

Fig. 10. Ionbytningsforsøg med smaa Mængder Kalium paa k-Permutit g.

den simple Ligning (8) og, som det senere skal vises, er dette af stor Betydning for Jordbundsanalysen, idet det tillader Anvendelsen af forholdsvis simple Beregningsmaader ved Beregningen af en Jords Indhold af ombyttelige Kaliumioner.

En empirisk Ionbytningsformel.

Vi har set, at *Rothmund* og *Kornfelds* Ligning (5) var i Stand til at dække de eksperimentelle Data fra Ionbytningsforsøg saa godt, at vi i den havde en udmærket anvendelig empirisk Interpolationsligning. Paavisningen af de endelige Grænsekonstanters Eksistens gør det imidlertid ønskeligt at finde en bedre egnet Ligning, idet *Rothmund* og *Kornfelds* Ligning svigter i ekstreme Tilfælde, hvilket er kedeligt, da det har vist sig, at netop Grænseværdierne for k i mange Tilfælde vil være tilgængelige for en ret nøjagtig eksperimentel Bestemmelse og spiller en stor Rolle i Jordbundskemien.

En Anvendelse af de teoretisk udledede Ligninger (18)—(21), Side 50, maa man se bort fra som uigennemførlig paa Grund af, at de mange Konstanter, der indgaar i dem, i Reglen

ikke vil kunne bestemmes. Det vil dog være naturligt at prøve, om man ikke ved Tilnærmelse til disse Ligninger kan finde en brugbar Ligning.

De simplest mulige Ligninger, som i Karakter svarer til de teoretiske, faas ved at antage, at Ionbytteren kun er sammensat af to homovalente Ionbyttere med lige stor Kapacitet. Ionbytningsligningen kommer da til at se saaledes ud:

$$\frac{(A)}{(B)} = \frac{2\frac{[A^+]}{[B^+]}k_1k_2 + (k_1 + k_2)}{\frac{[A^+]}{[B^+]}(k_1 + k_2) + 2} \cdot \frac{[A^+]}{[B^+]} \qquad (27)$$

hvor k_1 og k_2 er Ombytningskonstanterne for de to homovalente Ionbyttere. Det forreste Led efter Lighedstegnet repræsenterer den af $[A^+] : [B^+]$ afhængige $k_{A:B}$-Værdi. Af Ligning (27) faas følgende simple Udtryk for de to Grænseværdier:

$$\underset{A:B \to 0}{k_{A:B}} = \frac{k_1 + k_2}{2} \qquad (28)$$

$$\underset{A:B \to \infty}{k_{A:B}} = \frac{2k_1k_2}{k_1 + k_2} \qquad (29)$$

Man kan i saa Fald efter en eksperimentel Bestemmelse af de to Grænseværdier let beregne henholdsvis $k_1 + k_2$ og k_1k_2, og da ved Indsætning af disse Størrelser i Ligning (27), der ligeledes er symmetrisk med Hensyn til k_1 og k_2, bekvemt beregne $k_{A:B}$-Værdien for enhver endelig Værdi af $[A^+] : [B^+]$.

Omvendt kan man naturligvis ogsaa bruge Ligning (27) til Beregning af de to Grænseværdier ud fra $k_{A:B}$-Værdier, bestemt ved to eller flere vilkaarlige Ionforhold, men paa Grund af k-Værdiernes store Følsomhed overfor Analysefejl maa saadanne Ekstrapolationer naturligvis anvendes med største Forsigtighed.

Denne simple Formel viser sig at være meget vel anvendelig ved Interpolationer, og den er f. Eks. ved de her refererede Ombytninger af Kalium og Natrium ved Permutit G i Stand til at dække hele Omraadet fra 0 til ∞ med en for praktiske Formaal tilstrækkelig Nøjagtighed.

Indsættes de eksperimentelt fundne Grænseværdier for $k_{K:Na}$, nemlig 17.2 og 3.5 i Ligning (27), faas den fuldt optrukne Kurve i Fig. 6. Naar der tages Hensyn til den meget grove Til-

nærmelse, som Ligning (27) maa formodes at repræsentere, er Resultatet egentlig forbløffende godt. Særlig god bliver Overensstemmelsen at se til, naar man benytter Ligningen som den i Almindelighed vil blive benyttet i Praksis, nemlig til at beregne, hvor meget en given Mængde Kationer vil fortrænge andre Kationer fra Permutitten. I Tabel 20 er ved Anvendelse af de to eksperimentelt bestemte Grænseværdier for $k_{K:Na}$ forsøgt at beregne, hvor meget Kalium de i Tabel 15 anvendte Mængder NaCl kunde ventes at fortrænge fra 1 g Permutit G. Ved at sammenligne de beregnede Tal med de eksperimentelt fundne ses, at Overensstemmelsen er saa god som ønskelig.

Tabel 20. Sammenligning mellem fundne og beregnede Kaliummængder ved Fortrængning af Kalium fra K-Permutit G med Natriumkloridopløsning.

1 g K-Permutit G, 2.04 mækv.

Tilsat [NaCl]	Fortrængt mækv. K Fundet (Se Tab. 15)	Beregnet (efter Lign. (27))	Differens
0.1	0.86	0.87	−0.01
0.2	1.08	1.05	+0.03
0.4	1.27	1.25	+0.02
0.8	1.47	1.44	+0.03
1.0	1.49	1.47	+0.02
2.0	1.65	1.65	0
4.0	1.79	1.79	0

E. Eksperimentelle Undersøgelser III.
Di- og trivalente Kationers Ombytning.

Bytning af monovalente og divalente Kationer.

Ombytningsformlen: Ved Ombytning af to Kationer med forskelligt Antal Ladninger maa Massevirkningsloven for Ombytningsprocessen naturligvis formuleres saaledes, at denne Forskel tages i Betragtning. *Rothmund* og *Kornfeld, Møller* m. fl. lader derfor ogsaa den monovalente Ions Mængder eller Koncentrationer indgaa i Ligningerne med 2. Potens i Forhold til den divalente, medens andre synes at undlade denne ganske naturlige Ændring af Formuleringen, f. Eks. tager hverken *Wiegner* eller *Vageler* Hensyn til, hvilken Ladning de ombyttende Kationer har.

Benytter man den samme simple Formel, som blev benyttet ved Ombytning af monovalente Kationer, maa den analoge Ligning for Bytning af en monovalent Kation A^+ og en divalent B^{++} ved en homovalent Ionbytter komme til at se saaledes ud:

$$\frac{(A)^2}{(B)} = k_{A:B} \frac{a^2{}_{A^+}}{a_{B^{++}}} \qquad (30)$$

Ved en heterovalent Ionbytter gaar $k_{A:B}$ fra at være en Konstant over til at være en Funktion af Forholdet mellem A og B, med nedre og øvre Grænseværdier, ganske som Tilfældet var ved Ombytningen af to monovalente Kationer.

Som Følge af, at de to Kationers Aktiviteter og deres Mængder paa Ionbytteren indgaar med forskellig Potens i Ligningen, mister k-Værdien imidlertid sin Egenskab som dimensionsløs Faktor og kan nu kun betragtes som saadan, saalænge der anvendes den samme Mængde af Ionbytteren (maalt i mækv. Kapacitet) i Opløsninger af samme Rumfang og Totalkoncentration (f. Eks. maalt i Ækvivalenter pr. Liter).

Man kan derfor ikke ved Beregningen af k-Værdier for saadanne Ombytninger efter Behag regne med Koncentrationer eller absolutte Mængder, saadan som det var muligt ved Forsøg med to monovalente Kationer, og k-Værdiernes Størrelse bliver desuden afhængig af, hvilke Enheder man vælger som Maal for de fire Størrelser, der bestemmer Ligningen.

Ogsaa Spørgsmaalet, om man skal regne med Koncentrationer eller Aktiviteter, maa der tages Hensyn til her. Aktivitetskoefficienterne for de monovalente Ioner er ved samme Ionstyrke i Reglen meget forskellige fra de divalente Ioners, og man vil derfor faa en væsentlig Forskel i k-Værdierne, om man beregner dem med eller uden Hensyntagen til Aktivitetskoefficienterne.

For en Bedømmelse af, om k-Værdierne er konstante eller ikke konstante, spiller det dog ikke nogen større Rolle, om man regner med Koncentrationer eller Aktiviteter, saalænge man arbejder med samme Permutitmængde og konstant Totalkoncentration. Indførelsen af Aktivitetskoefficienter i Regningen, som f. Eks. *Møller* har gjort i sine Forsøg med Ombytninger af henholdsvis Kalium eller Ammonium med Kalcium, bevirker i det store og hele kun en jævn Formindskelse af k-Værdierne. Da der i alle Forsøg er anvendt samme Koncentration af Klorid, vil Aktivitetskoefficienterne kun variere lidt, fordi Ionstyr-

ken (μ)[1]) ændres af det vekslende Forhold mellem Ca^{++} og K^+ eller NH_4^+. I *Møllers* Forsøg med Ammonium-Natrolith og Kalcium- + Ammoniumkloridopløsninger ((34), Side 59, Tab. 9) varierer f. Eks. $f_{NH_4}+$ fra 0.828 i Forsøg Nr. 187 til 0.836 i Forsøg Nr. 196. De tilsvarende Tal for f_{Ca}^{++} er 0.397 og 0.425, k-Værdien vilde i Forsøg 187 være blevet 1.73 Gange større, hvis Aktivitetskoefficienterne ikke var benyttet; i Forsøg 196 derimod kun 1.65 Gange saa stor. For en Afgørelse af, om k-Værdien er en Konstant eller ej, spiller denne Variation dog ingen Rolle, da den fuldstændig drukner i Forsøgsfejlene. I samme Serie svinger k-Værdierne nemlig fra 0.081 til 0.133, altsaa betydeligt mere end Forholdet mellem Aktivitetskoefficienterne.

Ombytning af Ammonium og Kalcium paa Permutit G. De her udførte Bestemmelser af $k_{NH_4:Ca}$-Værdier for Ombytning af Ammonium og Kalcium paa Permutit G gav ikke konstante k-Værdier; de forandrede sig med Forholdet mellem de to Kationer paa en lignende Maade som k-Værdierne for to monovalente Kationer. *Møllers* Forsøgsresultater, der synes at tyde paa konstante k-Værdier for Ombytningerne NH_4-Ca og K-Ca, kunde altsaa heller ikke i disse Tilfælde bekræftes. En Serie Forsøg udført med 1 g NH_4-Permutit G i 50 ml af NH_4Cl + $CaCl_2$-Opløsninger med ialt 2.5 mækv. Klorid viste saaledes de i Tabel 21 angivne Resultater. Her er k-Værdierne foreløbig beregnet uden Hensyn til Aktivitetskoefficienterne og ved direkte Indsættelse af de absolutte Mængder (i mækv.) Kalcium og Ammonium saavel i Opløsningen som paa Permutitten i Ligningen:

$$\frac{((NH_4))^2}{((Ca))} = k'' \frac{|[NH_4^+]|^2}{|[Ca^{++}]|} \qquad (31)$$

Den saaledes beregnede foreløbige k-Værdi er i Tabellen betegnet som k''. I Kolonne 8 er dog anført Forholdet $f^2_{NH_4}+ : f_{Ca}++$ udregnet paa Grundlag af Ionstyrken og den af *Lewis* og *Randall* (32, S. 329) givne Tabel, hvilket giver et Skøn over, hvor stor en Del af Ændringen i k'' der skyldes Aktivitetsforholdene.

Ændringen af k-Værdierne sker paa samme Maade som ved Ombytningen af to monovalente Kationer, jo svagere den

[1]) $\mu = \frac{1}{2} c_i z_i$, hvor c_i er Koncentrationerne af hver af de forskellige Ioner, som findes i Opløsningen, z_i er Ionernes Ladning. Se f. Eks. *Lewis-Randall* (32).

Tabel 21. Ombytning af Ammonium med Kalcium paa Permutit G.

NH_4-Permutit (1 g, 2,11 mækv.)

Tilsat ml 0.1 n NH_4Cl	Tilsat ml 0.1 n $CaCl_2$	Milliækvivalenter $\|[NH_4^+]\|$	Milliækvivalenter $\|[Ca^{++}]\|$	Milliækvivalenter $((NH_4))$	Milliækvivalenter $((Ca))$	k″	$\frac{f^2_{NH_4}}{f_{Ca}}$
40	10	2.34	0.16	1.77	0.34	0.27	2.05
30	20	2.05	0.45	1.56	0.55	0.47	2.02
20	30	1.72	0.78	1.39	0.72	0.71	1.98
10	40	1.36	1.14	1.25	0.86	1.12	1.95
0	50	1.00	1.50	1.10	1.00	1.82	1.93

Tilsat ml 0.1 n NH_4Cl	Tilsat ml 0.1 n $CaCl_2$	$[NH_4^+]$ x 10^2	$[Ca^{++}]$ x 10^2	n_{NH_4}	n_{Ca}	$[NH_4^+] : [Ca^{++}]^{\frac{1}{2}}$	$k_{NH_4:Ca}$
40	10	4.68	0.32	0.839	0.161	0.83	2.5
30	20	4.10	0.90	0.740	0.260	0.45	3.4
20	30	3.44	1.56	0.659	0.341	0.28	4.1
10	40	2.72	2.28	0.593	0.407	0.18	5.2
0	50	2.00	3.00	0.521	0.479	0.12	6 6

paagældende Ion er repræsenteret i Systemet desto fastere bindes den tilsyneladende til Permutitten.

Nogle Forsøg med Kalium ctr. Kalcium gav som ventet k-Værdier af nogenlunde den samme Størrelse og lignende Æn-

Tabel 22. Ombytning af Baryum og Ammonium paa Permutit G.

1. 1 g Ba-Permutit G (1.89 mækv.)

Tilsat ml 0.05 n $BaCl_2$	Tilsat ml 0.05 n NH_4Cl	mækv. Ba++ fundet i Opl	k″	$\frac{[NH_4^+]}{[Ba^{++}]^{\frac{1}{2}}}$	$k_{NH_4:Ba}$
0	50	0.59	0.043	0.35	1.1
10	40	0.96	0.060	0.22	1.3
20	30	1.37	0.109	0.14	1.6
30	20	1.77	0.150	0.08	2.0
40	10	2.15	0.227	0.03	2.5
2. 1 g NH_4-Permutit G (2.11 mækv.)					
10	40	0.09	0.109	1.14	1.6
20	30	0.31	0.186	0.56	2.1
30	20	0.63	0.318	0.33	2.8
40	10	0.99	0.521	0.21	3.5
50	0	1.34	0.725	0.14	4 3

dringer. Forsøg med Baryum ctr. Ammonium og Kalium ctr. Magnium bekræftede ligeledes Permutit G's heterovalente Karakter, ligesom de bekræftede den allerede af *Wiegner* og fl. a. bestemte Rækkefølge for de divalente Kationers Fortrængningsevne, idet de gav Rækken: Ba > Ca > Mg.

Tabel 23. Ombytning af Kalium med Kalcium og Magnium. 1 g K-Permutit G (2.04 mækv.)

Tilsat ml 0.05 n KCl	$CaCl_2$	mækv., K+ fundet i Opl.	k″	$\frac{[Ca^{++}]^{\frac{1}{2}}}{[K^+]}$	$k_{K:Ca}$
40	10	2.29	0.42	0.71	3.2
30	20	1.98	0.67	0.39	4.1
20	30	1.60	1.21	0.24	5.4
10	40	1.29	1.44	0.17	6.0
0	50	0.96	2.01	0.11	7.1
	$MgCl_2$			$\frac{[K^+]}{[Mg^{++}]^{\frac{1}{2}}}$	$k_{K:Mg}$
40	10	2.17	1.44	0.53	6.0
30	20	1.78	2.51	0.30	7.8
20	30	1.38	4.26	0.19	10.2
10	40	1.01	6.70	0.12	12.9
0	50	0.62	15.90	0.06	19.9

End ikke Forsøg med den her i Laboratoriet anvendte Prøve af NH_4-Natrolith kunde give konstante k-Værdier, selv om »Gangen« ved denne Ionbytter er knap saa udpræget som ved Permutit G (Tabel 24).

For at undersøge, hvorledes $k_{NH_4:Ca}$-Værdierne ændrer sig ved Ændringer af Koncentrationen udførtes tre Hold Ionbyt-

Tabel 24. Ombytning af Ammonium og Kalcium paa Natrolith.

2 g NH_4-Natrolith (1.190 mækv.)

Tilsat ml 0.05 n NH_4Cl	$CaCl_2$	mækv. NH_4 fundet i Opl.	k″	$\frac{[NH_4^+]}{[Ca^{++}]^{\frac{1}{2}}}$	$k_{NH_4:Ca}$
40	10	2.153	0.53	0.52	4.7
30	20	1.798	0.58	0.30	4.9
20	30	1.445	0.63	0.20	5.1
10	40	1.112	0.61	0.13	5.1
0	50	0.760	0.73	0.08	5.5

ningsforsøg med Ammonium- + Kalciumkloridopløsninger anvendt til en Kalciumpermutit G. Da det som allerede nævnt var umuligt at fremstille en ren Ca-Permutit direkte ved Behandling af den foreliggende Na-Permutit med Kalciumklorid, var det nødvendigt samtidig at behandle den med 0.1 n Saltsyre og derefter neutralisere den dannede Brintforbindelse med Kalciumhydroxyd. Neutralisationerne udførtes ved langsomt at tilsætte 0.03 n $Ca(OH)_2$-Opløsning til den renvaskede kloridfri Permutit, indtil Opløsningen med Bromtymolblaat som Indikator viste en pH-Værdi paa ca. 6.8.

Paa den Maade lykkedes det at faa en Ca-Permutit, der indeholdt mindre end 0.02 mækv. Na, men ganske vist ogsaa paa Bekostning af noget af Permutittens Kapacitet, idet Ca-Permutitten kun havde 1.765 mækv. ombytteligt Ca pr. g.

Da man derfor ikke kan udelukke, at der ved Syrebehandlingen af Permutitten er sket visse Ændringer i dens Struktur, maa man kun med Forbehold sammenligne de med den vundne Resultater med dem, der fandtes ved Brug af ikke syrebehand-

Tabel 25. Ombytning af Kalcium og Ammonium ved forskellige Koncentrationer.

1 g Ca-Permutit (1.765 mækv.)

Tilsat ml 0.1 n. NH_4Cl	$CaCl_2$	fundet mækv. NH_4	$[NH_4+]$ x 10^2	k″	$\frac{[NH_4+]}{[Ca++]^{\frac{1}{2}}}$	$k_{NH_4:Ca}$
1. 50 ml Opløsning.						
50	0	3.744	7.488	0.28	0.47	2.8
40	10	2.936	5.872	0.40	0.29	3.3
30	20	2.130	4.260	0.54	0.18	3.9
20	30	1.344	2.688	0.83	0.10	4.8
10	40	0.596	1.192	1.49	0.04	6.5
2. 100 ml Opløsning.						
50	0	3.830	3.830	0.18	0.35	3.2
40	10	3.030	3.030	0.25	0.22	3.8
30	20	2.224	2.224	0.34	0.13	4.4
20	30	1.416	1.416	0.52	0.08	5.4
10	40	0.624	0.624	1.14	0.03	8.0
3. 200 ml Opløsning.						
50	0	3.924	1.962	0.12	0.27	3.6
40	10	3.130	1.565	0.16	0.16	4.3
30	20	2.322	1.161	0.21	0.10	4.8
20	30	1.488	0.744	0.33	0.06	6.1
10	40	0.700	0.350	0.54	0.03	7.8

let Permutit. Det er altsaa til en vis Grad en ny Ionbytter, der tages i Brug her.

Forsøgene udførtes paa sædvanlig Maade med 1 g Permutit og NH_4Cl- + $CaCl_2$-Opløsninger indeholdende ialt 5 Millimol Klorid. Kloridernes Koncentration varieredes, idet de 5

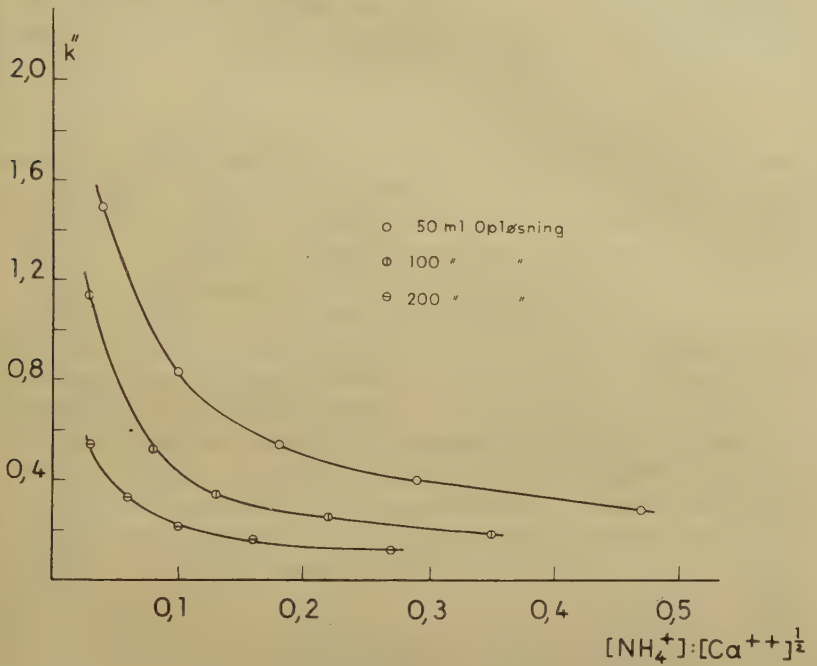

Fig. 11 a. Ombytning af Ammonium og Kalcium paa Permutit g.

Millimol i de tre Serier fandtes i henholdsvis 50, 100 og 200 ml Opløsning. Resultaterne gives i Tabel 25.

I denne Tabels 8. Kolonne er k''-Værdierne igen beregnet direkte af de absolutte Mængder NH_4 og Ca maalt i mækv. og det fremgaar tydeligt, at de for det første er afhængige af Forholdet NH_4 : Ca, altsaa ikke konstante indenfor den enkelte Serie. For det andet falder de med faldende Koncentration, som det ogsaa var at vente, da Formlen Side 66 viser, at ved Fortynding vil de divalente Ioner blive foretrukket for de monovalente paa Permutitten (se Fig. 10).

En mere almengyldig Formel: Det er muligt at udregne k-Værdierne for Bytninger af monovalente Kationer med divalente, saadan at k-Værdierne fra forskellige Forsøg

kan sammenlignes direkte. Dette er ogsaa nødvendigt, hvis man vil sammenligne forskellige Ionbyttere eller beregne Fordelingen af Kationerne ved ethvert Blandingsforhold for Ionbytter og Opløsning, naar den i enkelte Tilfælde er bestemt ved Forsøg.

Særlig den sidste Slags Beregninger vil være af stor Betydning ved Forsøg paa at faa noget at vide om Fordelingen af de ombyttelige Kalcium- og Kaliumioner paa Jordpartikler og Jordvædske.

Ved en saadan Udregning er det muligt at anvende Ligning (30)'s højre Side, som den staar, blot man i alle Tilfælde maaler Koncentrationerne (Aktiviteterne) med de samme Enheder. Som Enhed vil det være naturligt at anvende Normaliteten af Opløsningen (Gramækvivalenter pr. Liter).

Derimod maa Ligningens venstre Side ændres, for k-Værdierne vil ved Anvendelse af Permutittens Indhold af de to Slags Kationer i mækv. pr. g ikke kunne sammenlignes for forskellige Mængder Permutit og for Ionbyttere med forskellig Kapacitet. For at kunne dette er det nødvendigt at beregne de til Ionbytteren bundne Mængder i Milliækvivalenter pr. Milliækvivalent Totalkapacitet, hvilket er det samme som den Brøkdel af Ionbytterens samlede Kapacitet, der indtages af Kationen.

For et System, hvis Ionbytter har en Kapacitet paa T mækv. pr. g, maa Ligningen for Ombytningen af A^+ og B^+ derfor skrives saaledes:

$$\frac{n^2_A}{n_B} = k^2_{A:B} \frac{[A^+]^2}{[B^{++}]} \qquad (32)$$

hvor n_A er $\frac{(A)}{T}$ og n_B er $\frac{(B)}{T}$.

Det har dog vist sig at være mest praktisk, at de monovalente Kationers Mængder indgaar i Ligningerne med første Potens, hvilket desuden ofte giver bekvemmere Størrelser for k-Værdierne. Kvadratroden af Ligning (32) er derfor som Regel anvendt i det følgende ved Behandlingen af Forsøgene:

$$\frac{n_A}{n_{B^{\frac{1}{2}}}} = k_{A:B} \frac{[A^+]}{[B^{++}]^{\frac{1}{2}}} \qquad (33)$$

Man kan naturligvis i Stedet for Normaliteten benytte Molariteten som Maal for $[B^{++}]$, men saa maa man ogsaa halvere n_B, og $k_{A:B}$ vil derfor blive uforandret. Denne $k_{A:B}$-Værdi vil være uafhængig af Forholdet mellem Ionbytter og

Opløsning og af Opløsningens Koncentration. Om k-Værdier, der ikke er beregnet ved Hjælp af Ligning (33) og derfor ikke direkte lader sig bruge til Sammenligning med andre Systemer, vil Betegnelsen $k_{A:B}$ ikke blive brugt.

Den sidste Kolonne i Tabel 25 giver de af Forsøgene med Bytning af Kalcium med Ammonium ved Ca-Permutit G i Overensstemmelse med Ligning (33) beregnede $k_{NH_4:Ca}$-Værdier. Af-

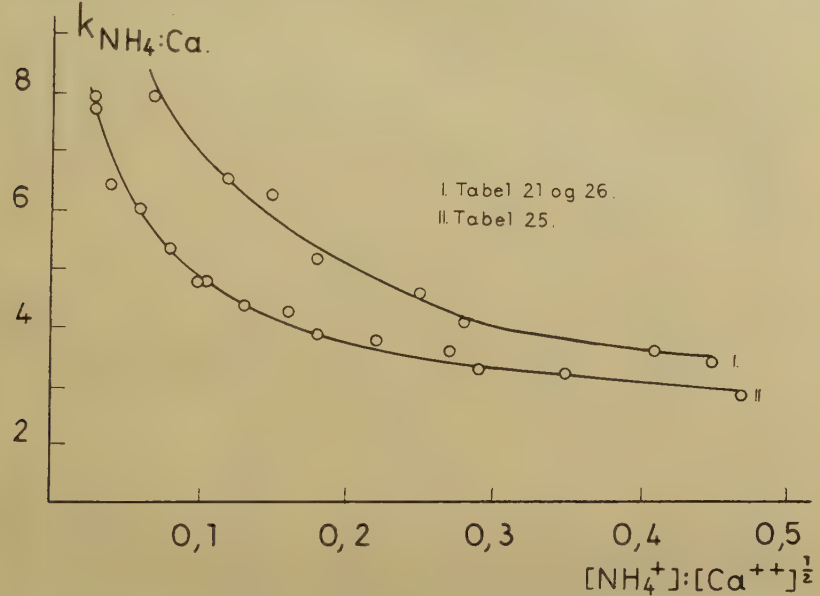

Fig. 11 b. Ombytning af Kalcium og Ammonium ved Permutit g.

sættes disse i et Koordinatsystem (Fig. 11 b) som Funktion af $[NH_4^+] : [Ca^{++}_4]^{\frac{1}{2}}$ faas en krum Kurve af samme Facon som den, der findes i Fig. 11 a, men det vil ses, at k-Værdierne, fundet ved de forskellige Koncentrationer, nu praktisk talt falder paa samme Linie.

Havde man ved Beregningen af $k_{NH_4:Ca}$ taget Aktivitetekoefficienterne med i Regningen, vilde Tallene blive noget mindre, idet de da maa multipliceres med $f_{Ca^{\frac{1}{2}}} : f_{NH_4}$, der ved Forsøgene med 50 ml Opløsning andrager ca. 0.70, ved 100 ml 0.77 og ved 200 ml 0.80, alt beregnet efter *Lewis-Randalls* Tabel.

Det vil ses, at en Beregning med Aktiviteter i Stedet for Koncentrationer (Normaliteter) ikke kan bevirke, at Punkterne fra de forskellige Koncentrationer falder bedre sammen, tvært-

imod faas en lidt større Spredning end den, der findes paa Fig. 11b. Da det i Praksis altid er Koncentrationerne, man bestemmer, medens Beregnigen af Aktivitetskoefficienterne ofte er vanskelig og usikker, synes der efter dette at dømme ikke at være nogen Grund til at regne med Aktiviteter i Stedet for Koncentrationer.

I Fig. 11 b er ligeledes indsat $k_{NH_4:Ca}$-Værdierne fra Tabel 21, altsaa fra den reciprokke Proces med NH_4-Permutit G. For paa en anden Maade at demonstrere Ligning (33)'s Anvendelighed under forskellige Koncentrations- og Mængdeforhold, er der med samme NH_4-Permutit udført en Række Forsøg med 50 ml 0.1 molære Klorider, altsaa uforandret Volumen, men fordoblet Saltkoncentration. Resultaterne af denne Serie findes i Tabel 26, og det ses af Fig. 11 b, at ogsaa i dette Tilfælde er Ligningen meget vel anvendelig.

Tabel 26. Ombytning af Ammonium med Kalcium.
1 g NH_4-Permutit (1.105 mækv.)

Tilsat ml 0.1 n NH_4Cl	$CaCl_2$	Fundet i Opl. mækv. NH_4	$\frac{[NH_4+]}{[Ca++]^{\frac{1}{2}}}$	$k_{NH_4:Ca}$
40	10	4.305	0.73	3.1
30	20	3.530	0.41	3.6
20	30	2.695	0.25	4.6
10	40	1.853	0.15	6.3
0	50	1.030	0.07	8.0

Derimod falder Kurverne fra Ca-Permutit og fra NH_4-Permutit ikke sammen. Dette kan maaske tages som Tegn paa, at den under Afsnit B omtalte Reaktionstræghed ogsaa gør sig gældende her. Man maa dog ikke undlade at være opmærksom paa, at Kalciumpermutitten som nævnt har været udsat for en Syrebehandling, hvorved det ikke har kunnet undgaas, at noget af Permutitten gik i Opløsning, og at det derfor sandsynligvis ikke er to helt identiske Permutitter, der bringes til Sammenligning.

To divalente Kationer.

Bytter man to forskellige divalente Kationer med hinanden bliver Ionbytningsligningen nøjagtig som for to monovalente Ioner, idet Koncentrationsafhængigheden atter falder bort.

Som Eks. herpaa skal blot anføres nogle Forsøg med Om-

bytning af Baryum med Kalcium og Baryum med Magnium. Der er hertil benyttet en Ba-Permutit G med 1.89 mækv. ombytteligt Ba pr. g. Resultaterne findes i Tabel 27, og det fremgaar af denne, at Baryumionerne er uhyre fortrængningsdygtige i Forhold til Kalciumionerne og endnu mere overfor Magniumionerne, selv naar der tages Hensyn til, at der er anvendt Ba-Permutit til Forsøgene, hvorved k-Værdierne paa Grund af Reaktionstrægheden er blevet noget større end de vilde have blevet ved Anvendelse af Ca- eller Mg-Permutitter.

Tabel 27. Ombytning af Baryum med Kalcium og Magnium. 1 g Ba-Permutit (1.89 mækv.)

Tilsat ml 0.05 mol. $BaCl_2$	$CaCl_2$	$\lvert[Ba^{++}]\rvert$	$\lvert[Ca^{++}]\rvert$	(Ba)	(Ca)	$\frac{\lvert[Ba^{++}]\rvert}{\lvert[Ca^{++}]\rvert}$	$k_{Ba:Ca}$
40	10	4.06	0.94	1.83	0.06	4.32	7.1
30	20	3.09	1.91	1.80	0.09	1.62	12.4
20	30	2.16	2.84	1.73	0.16	0.76	14.2
10	40	1.25	3.75	1.64	0.25	0.33	19.7
0	50	0.44	4.56	1.55	0.44	0.10	35.6
	$MgCl_2$		$\lvert[Mg^{++}]\rvert$		(Mg)	$\frac{\lvert[Ba^{++}]\rvert}{\lvert[Ca^{++}]\rvert}$	$k_{Ba:Ca}$
40	10	4.02	0.98	1.87	0.02	4.10	22.8
30	20	3.04	1.96	1.85	0.04	1.55	29.8
20	30	2.08	2.92	1.81	0.08	0.71	31.8
10	40	1.15	3.85	1.74	0.15	0.39	38.8
0	50	0.28	4.72	1.61	0.28	0.06	96.9

At der ogsaa her er »Gang« i k-Værdierne i den ventede Retning, er efterhaanden ikke uventet. Det er blot en yderligere Sandsynliggørelse af, at denne ikke skyldes systematiske Fejl. Som Følge af, at Ba-Analyserne her er lagt til Grund for Beregningen af k, er det nemlig et helt andet Sæt Analyser, der er bragt i Anvendelse. Titerindstillinger o. s. v. er derfor helt uafhængige af de ved de tidligere Forsøg anvendte Analyser.

Trivalente Kationer.

Drejer det sig om trivalente Kationer, kunde man, naar disse byttes med mono- eller divalente Kationer, naturligvis tænke sig Ionbytningsligninger anvendt, som er ganske analoge med Ligning (33), blot maatte her den Brøkdel af samtlige

ombyttelige Kationer paa Ionbytteren, som udgøres af den trivalente Ion resp. dens Koncentration i Opløsningen indgaa i Ligningerne med $^1/_3$ Potens overfor monovalente Kationer og med $^2/_3$ Potens overfor divalente.

Set fra et jordbundskemisk Synspunkt bliver Ionbytningsligninger af denne Art imidlertid ikke uden videre anvendelige, idet de to trivalente Metalioner, som særlig kan tænkes at spille en Rolle for Ionbytningsprocesserne i Jorden, nemlig Fe, $6H_2O^{+++}$ og Al, $6H_2O^{+++}$, tillige optræder som svage Syrer, hvilket giver deres Forhold overfor Ionbytterne en afvigende Karakter.

Sætter man f. Eks. Aluminiumkloridopløsning til en ren Ammoniumpermutit, vil man, saalænge Al-Mængden ikke er for stor i Forhold til Permutittens Kapacitet, se, at Aluminiumionerne forsvinder fuldstændigt fra Opløsningen, og der sættes en med dem ækvivalent Mængde Ammoniumioner i Opløsning. Man kunde heraf fristes til at tro, at Aluminiumionerne virker meget stærkt fortrængende, men det er ikke Tilfældet, idet en nærmere Undersøgelse viser, at der nu paa og imellem Permutitkornene findes fældet en hel Del Aluminiumhydroxyd.

Forklaringen er den, at Tilsætningen af Aluminiumioner virker som Tilsætning af en svag Syre til Permutitten, og at det er Brintioner, der har fortrængt Ammoniumionerne. Ved Tilsætning af større Mængder Aluminiumklorid vil Processen forløbe saa langt, at der bliver Ligevægt ved Brintionkoncentrationen i den dannede $AlCl_3$-$Al(OH)_3$ Stødpude.

De trivalente Kationer optræder altsaa overfor Ionbytteren baade som Kationer og som Syrer, og deres Ionbytningsforhold bliver derfor tilsyneladende mere komplicerede. Vi skal ikke i denne Afhandling komme nærmere ind paa en Behandling af de hertil knyttede Problemer, som skal behandles i en senere Afhandling, hvor hele Spørgsmaalet om Brintionernes Forhold overfor Ionbytterne vil blive nærmere diskuteret.

I normale Agerjorder spiller Forekomsten af trivalente Kationer næppe nogen nævneværdig Rolle for Ionbytningsprocesserne. Alle de almindeligt forekommende trivalente Metalioner vil være fældede som Hydroxyder eller andre tungtopløselige Forbindelser ved de pH-Værdier, som findes i Jorder, der er i en passende Reaktionstilstand, og kun i meget sure Jorder vil de være tilstede i saa store Mængder, at de faar Indflydelse paa Ionbytningen. Da Vækstvilkaarene for Planterne paa saadanne sure Jorder er stærkt forringede som Følge af Kalktrangen, vil

Reaktionstallet her være den mest betydende jordbundskemiske Faktor, medens Bestemmelsen af de tilgængelige Næringsstoffers Mængde vil være af tvivlsom Værdi, saalænge Kalktrangen ikke er bortskaffet.

---

2. Hovedafsnit.

Bestemmelsen af ombyttelige Kaliumioner i Jord.

A. De hidtil benyttede Metoder.

Total Udveksling.

Skal man bestemme en Ionbytters Indhold af ombyttelige Kationer af een eller anden Art, maa man fortrænge de paagældende Kationer fra Grænsefladen ved at tilsætte en Opløsning, der indeholder et Overskud af andre Kationer. Sætter man f. Eks. en Opløsning indeholdende Kationerne B^+ til en Ionbytter, der indeholder Ionformen A^+ i ombyttelig Tilstand, sker der en Ombytning, som kan beskrives ved Formlen:

$$\left|\begin{matrix}A\\A\\A\\A\\\vdots\end\right| + nB^+ \rightleftarrows \left|\begin{matrix}B\\B\\B\\B\\\vdots\end\right| + nA^+ \qquad (34)$$

og Forløbet af Processen fra venstre til højre fører saa til en Ligevægtstilstand, der bestemmes af Ionbytningslovene.

For at faa Processen til at forløbe helt ud til højre, maa man teoretisk set tilsætte et uendelig stort Overskud af B^+ eller ogsaa sørge for at fjerne A-Ionerne fuldstændigt fra Opløsningen, efterhaanden som de frigøres fra Ionbytteren ved Ombytning med B^+.

Den mest almindeligt anvendte Fortrængningsmaade er derfor ogsaa at anbringe Ionbytteren paa et Filter og gennemvaske den med Opløsningen af den fortrængende Kation (B^+), indtil det gennemløbende Filtrat ikke mere indeholder Ionbytterens oprindelige Kationer (A^+). Man bestemmer derefter analytisk Indholdet af A i det samlede Filtrat.

Denne Metode finder ofte Anvendelse, naar det drejer sig om Jordbundsanalyser. Det er f. Eks. forholdsvis let at for-

trænge alle ombyttelige Kalciumioner fra en Jord med 1 molær Ammoniumkloridopløsning. En Metode hertil er f. Eks. givet af *Gedroiz* (16). Denne Metode modificeredes senere af *Hissink* (19), som særlig havde Opmærksomheden henvendt paa, at hvis der fandtes tungtopløselige Ca-Salte som $CaCO_3$ eller $CaSO_4$ i Jorden, kunde smaa Mængder af disse gaa i Opløsning i Ammoniumkloridopløsningen og derved give Fejl i Analysen. En bekvemmere Metode end *Hissinks* er udarbejdet af *Damsgaard-Sørensen* og offentliggjort af *Tovborg Jensen* (24). Ved denne Metode kan Opløsningen af Kaliumsalte under Ionbytningen praktisk talt undgaas.

Har man derimod med Bestemmelser af ombyttelige Kaliumioner i danske Agerjorder at gøre, saa er for det første Mængderne af denne Kation meget mindre end Mængderne af Kalciumioner; i Reglen kun af Størrelsesordenen 0.1—0.5 mækv. pr. 100 g Jord. For det andet er Kaliumionerne som oftest relativt sværere at fortrænge. En total Udvaskning af Kalium med Ammoniumklorid- eller Ammoniumacetatopløsning praktiseres dog i forholdsvis stor Udstrækning ved Analyser af Agerjord især i amerikanske Laboratorier, men Bestemmelsen af Kaliumindholdet, der ofte er meget ringe og desuden maa udføres i meget store Filtratmængder med et højt Indhold af Ammonium, er forbundet med store Vanskeligheder, idet Filtraterne maa inddampes, og Ammoniumsaltene bortglødes.

I Stedet anvender man derfor tit Natriumsalte til Fortrængningen. Herved opnaar man at kunne fælde Kalium direkte i Jordekstrakten med Natriumkoboltinitrit, idet der, som det ses under Beskrivelsen af de her anvendte Analysemetoder, findes Midler, der kan fjerne de smaa Mængder Ammoniumioner, der eventuelt udveksles sammen med Kaliumionerne. Denne Fjernelse er imidlertid ubetinget nødvendig, da Ammonium ligeledes fældes af Koboltinitrit.

Desværre lader det ombyttelige Kalium sig ikke nær saa let fortrænge af Natrium som af Ammonium. Der maa som Følge heraf anvendes høje Saltkoncentrationer og store Rumfang af den fortrængende Opløsning, hvorved det ofte sker, at de Opløsninger, som skal analyseres for Kalium, bliver for fortyndede til en direkte Bestemmelse. Ved Inddampning af Opløsningen faar man saa en Udskillelse af Natriumsalte, der ikke kan glødes bort som Ammoniumsaltene.

Partiel Udveksling.

Der findes en Mængde Metoder, som kun fører til en delvis Bestemmelse af det ombyttelige Kalium. Det gælder især alle de Metoder, hvor man klarer sig med et enkelt eller maaske to Udtræk af den paagældende Jord. Mange forskellige Fortrængningsmidler er bragt i Anvendelse. F. Eks. benytter *Krauss* (30) Natriumkloridopløsning, *Nydahl* (35) bruger Kalciumklorid, *Kirsanoff* (27) fortyndet Saltsyre o. s. v.

Alle disse Fremgangsmaader er dog utilfredsstillende, idet den Brøkdel af hele Mængden, der opnaas ved et enkelt Udtræk af Jorden, i høj Grad afhænger af de enkelte Jorders Bindingsevne overfor Kaliumioner, og den er meget stærkt varierende, hvilket der vil blive givet adskillige Eksempler paa i det følgende.

Ekstrapolationsmetoder.

Vanskelighederne ved den totale Udvaskning af de i Jorden forekommende ombyttelige Kationer har medført, at der er gjort Forsøg paa at komme uden om den ved at bestemme Resultatet af een eller flere delvise Ombytninger og saa paa Grundlag af disse beregne det totale Indhold. Et Eksempel vil vise, hvorledes dette kan realiseres:

I Figur 12 er givet 3 Kurver, der viser Forløbet af tre Forsøg paa at fortrænge Kaliumioner fra en ren Kaliumpermutit. I alle tre Tilfælde er der benyttet 2 g K-Permutit med ialt 4.30 mækv. ombytteligt Kalium. Kurve I viser Ombytningens Forløb med stigende NaCl-Mængder, naar Permutitten anbragtes paa et Filter og gennemvaskedes med 1 molær Opløsning af Natriumklorid. Gennemløbshastigheden holdtes saa vidt mulig konstant (ca. 50 ml i Timen). Abscissen giver den gennemløbne Opløsnings Rumfang, og Ordinaten viser, hvor meget Kalium, der er vasket ud af en given Mængde Opløsning, idet Filtratet opsamledes i Portioner à 50 ml, som analyseredes hver for sig, hvorefter de fundne Mængder Kalium opsummeredes.

Kurve II svarer til en lidt ændret Fremgangsmaade. Her er en Række Prøver à 2 g Permutit tilsat forskellige Mængder af 1 molær NaCl-Opløsning. Kolberne med Permutit og Saltopløsning er saa henstillet i 4 Døgn (Rystning nu og da med Haanden). Efter den Tid er Opløsningerne filtreret fra og analyseret for Kalium. Abscissen er her atter ml Saltopløsning, og Ordinaten giver ligeledes det udvekslede Kalium i hele Opløsningen.

Endelig viser den tredie Kurve igen, hvordan Fortrængningen stiger med stigende Mængde Natriumklorid. I dette Tilfælde er

der dog ikke som ved Kurverne I og II anvendt stigende Mængde Opløsning af samme Koncentration, men stigende Koncentration af NaCl og konstant Rumfang (50 ml). Abscissen angiver her c_{NaCl}.

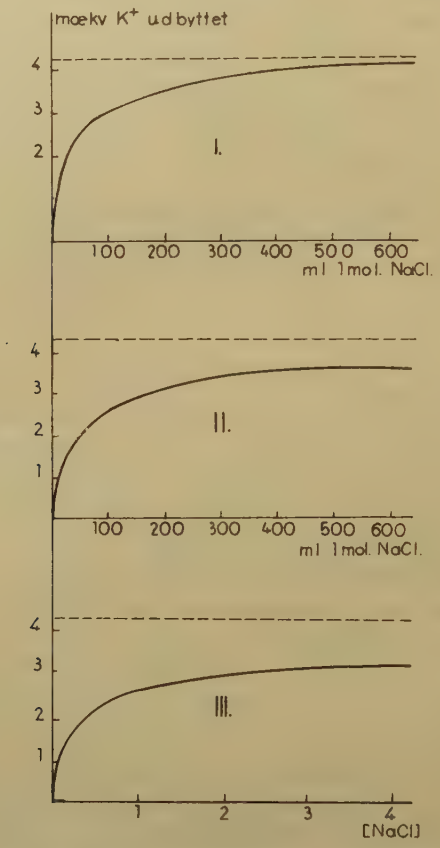

Fig. 12. Udbytning af Kalcium fra Permutit g ved forskellige Fremgangsmaader.

Det ses, at vi kun i Tilfælde I har naaet at faa en saa stor Del af hele Kaliummængden fortrængt, at Slutresultatet kan bruges som et praktisk Maal for den. Tilfældet her er endog forholdsvis gunstigt, for naar det drejer sig om at udvaske smaa Mængder Kalium, som er placeret paa forholdsvis voluminøse Ionbyttere, f. Eks. Jord, opnaar man kun sjældent at faa en saa høj Procentdel af det ombyttelige Kalium med en lignende Mængde Natriumkloridopløsning.

De tre Kurver har i Hovedsagen den samme hyperbelliknende Form. De har langt den største Stejlhed i Begyndelsen og dermed den største Variation i den udbyttede Mængde Kalium for en vis Variation i Tilsætningen af Natriumklorid. Hvis man nu paa een eller anden Maade — teoretisk eller empirisk — kunde finde Kurvens Ligning, var det muligt, naar man havde bestemt et eller flere Punkter paa dens forreste Del, hvor der kan opnaas særlig gunstige analytiske Betingelser, at beregne Kurvens Maksimalværdi i ethvert givet Tilfælde.

Som Ekstrapolationsformler til dette Brug kunde man ved Bytninger af to monovalente Kationer f. Eks. tænke sig at brugte Formlerne (3), (4) eller (6), Side 12—13, da disse Formler er saaledes beskafne, at de tillader en Beregning af den søgte Maksimalværdi. Ingen af de nævnte Ligninger har dog vist sig i Stand til at beskrive Ombytningskurvernes Forløb over et saa stort Omraade, at en Ekstrapolation vilde kunne udføres med tilstrækkelig Nøjagtighed. Kun i ganske specielle Tilfælde opnaar man brugbare Resultater ved Anvendelsen af disse Formler.

For Jordbundsanalysens Vedkommende føjes der desuden en Række særlige Vanskeligheder til. Den største er den, at Agerjorden aldrig er en Ionbytter, som kun indeholder en enkelt Slags Ioner i ombyttelig Tilstand. Den Kation, hvis Bestemmelse vi interesserer os for, i dette Tilfælde Kaliumionen, dækker ofte kun en ringe Brøkdel af den samlede Ionbelægning, der altid vil være en Blanding af en hel Række Kationer i ubekendt Forhold. I danske Jorder er som nævnt Kalciumionerne de dominerende, idet de i Reglen udgør mere end 90 pCt. af alle Kationer. Derefter findes Mg^{++}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+} og endelig en hel Række Kationer i ganske smaa Mængder (Cu^{++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++} o. s. v.).

En Anvendelse af de hidtil benyttede Massevirkningslove for rene Permutitter er derfor slet ikke mulig her, selv om de til Nød kunde være brugbare ved Bestemmelse af de rene Permutitters Indhold. Da en teoretisk begrundet Ligning derfor ikke har kunnet skaffes, har man forsøgt sig med forskellige rent empiriske Ligninger. Der er bragt en hel Række af den Slags i Forslag (se f. Eks. hos *Weisz* (49)), men her skal kun omtales en enkelt af dem, nemlig *Vagelers,* bl. a. fordi den synes at være den, der har givet de bedste Resultater, og derfor ogsaa er blevet stærkt benyttet. Den har tillige været Grun-

laget for de her i Landet udførte Bestemmelser af ombytteligt Kalium i Jord.

Vagelers Metode.

Ud fra den lagttagelse, at Fortrængningskurver opnaaet paa lignende Maade, som vist i Figur 12 II, havde en hyperbellignende Form, indførte *Vageler* i 1938 (44 a) rent empirisk ved Undersøgelser af visse Tropejorder Formlen:

$$y = \frac{Tx}{x + k} \tag{35}$$

hvor y er Mængden af fortrængt Kation, T er den totale ombyttelige Mængde af samme Kation, og x er Mængden af den fortrængende Kation tilsat ved Forsøgets Begyndelse. Alle Størrelser beregnedes i mækv. pr. 100 g. k er en Konstant.

Ligningen repræsenterer den simplest mulige Formel for en Hyperbel, der gaar gennem Koordinatsystemets Nulpunkt og har en Asymptote parallel med X-Aksen. Den var, naar der brugtes Ammoniumion som fortrængende Ion, i forbavsende Grad i Stand til at dække de eksperimentelle Data og give rigtige Værdier for T sammenlignet med fuldstændig Udludning.

Af forskellige Grunde omskrev *Vageler* dog Ligning (35) til:

$$y = \frac{Tx}{x + qT} \tag{36}$$

idet Konstanten k deltes op i de to, q og T. Der opnaaedes bl. a. derved, at Ligningen i reciprok Form kan skrives:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{T} + q\frac{1}{x} \tag{37}$$

hvilket giver en meget bekvem Beregning af q og T ud fra de analytiske Data for x og y, af hvilke strengt taget kun to Sæt er nødvendige.

Vageler har senere bl. a. i sin store Monografi (44 b) forsøgt at give Ligningen en teoretisk-kemisk Begrundelse ved at henvise til den formelle Lighed med *Langmuir*'s kendte Adsorbtionsisoterm:

$$x = \frac{c}{1 + \frac{b}{c}} \tag{38}$$

hvor x er Mængden af adsorberet Stof, og c er Koncentrationen af den anvendte Opløsning, medens b er en Konstant.

Da det meste af den omfangsrige Dokumentation herfor i nævnte Værk dog maa anses som værende af tvivlsom Værdi, vil vi stadig betragte Ligningen som rent empirisk.

Vageler forsøgte ogsaa at bruge Ligningen ved Beskrivelsen af Ionbytningsforsøg med rene Permutitter, men med ringe Held. Sammen med *Alten* (46) udarbejdedes et helt Kompleks af Metoder til Jordbundsanalyser baseret paa den, og den brugtes tillige i det nævnte Arbejde til Beskrivelse af Jordbundsprocesser af helt anden Art. Disse Metoder har vundet ret stor Udbredelse, især i Tyskland.

Da *Vageler* ansaa det for meget vigtigt at holde Aktivitetsforholdene konstante ved de forskellige x-Værdier, tilsættes der f. Eks. ved Fortrængning af Kalium med Ammonium stigende x-Værdier i Form af stigende Volumina Ammoniumkloridopløsning af en konstant Koncentration, d. v. s. den i Fig. 15 II viste Fremgangsmaade, dog brugtes som oftest et konstant Vædskerumfang og varierende Jordmængder. Da kun to Kurvepunkter er nødvendige brugtes f. Eks. 25 og 50 g Jord i 500 ml 0.1 mol. Ammoniumklorid.

Den her i Landet anvendte Modifikation af Metoden: En Række Undersøgelser, der i 1933 paabegyndtes her i Landet af *Bondorff* og *Olesen* (7) og senere fortsattes af Forf., havde til Formaal at tillempe *Vageler*'s Metode til Brug ved Bestemmelser af ombytteligt Kalium i danske Agerjorder. Det viste sig ved disse Undersøgelser, at de almindeligt forekommende Jordtyper gav saa smaa Kaliummængder, at en Analyse af de relativt fortyndede og ammoniumholdige Opløsninger, som naas ved Brug af *Vageler*'s Metode i dens oprindelige Skikkelse, var saa vanskelig at gennemføre, at det vilde betyde en meget alvorlig Hindring for denne Analysemetodes Anvendelse ved den praktiske Jordbundskemis Masseundersøgelser.

Det forsøgtes derfor først med stærkere Koncentrationer af Ammoniumklorid og direkte Bestemmelse af Kalium i Jordudtrækkene ved Hjælp af *Lundegårdh*-Spektrograf, men ogsaa hertil viste Kaliummængderne sig for smaa, og de koncentrerede Saltopløsninger foraarsagede ofte Forstoppelser af Brænderen.

Man valgte da at fortrænge Kalium med Natriumkloridopløsninger, idet Natriumionerne selv i Koncentrationer paa op til 4 molær ikke generer den andetsteds omtalte Fæld-

ning af Kalium med Koboltinitrit. Jorderne gav, naar de samtidig med Ekstraktionen behandledes med Merkuriklorid og Magniumilte efter den af *Krauss* (30) angivne Metode til Fjernelse af Ammonium, direkte analyserbare Udtræk.

Det var med nogen Betænkelighed, man gik over til at anvende Natriumioner som Fortrængningsmiddel i Stedet for Ammoniumioner. Undersøgelser af *Vageler* (44 b) tydede nemlig paa, at Natriumionerne ikke var i Stand til at fortrænge Kalium fuldstændigt fra en Ionbytter. *Vageler*'s Forsøg med Fortrængning af Kalium eller Ammonium fra rene K- eller NH_4-Permutitter viste i hvert Fald altid for lave T-Værdier, naar disse bestemtes ved en Række delvise Fortrængninger med Natriumsalte efterfulgt af en Beregning af Totalmængden ved Hjælp af Ligning (36) eller (37). Fejlene var desto større jo lavere Koncentrationer af Salt, der anvendtes. Det var især ved Anvendelse af mindre fortrængningsdygtige Kationer som Li^+ eller Na^+, at Fejlene var fremtrædende, derimod gav Formlen bedre Resultater ved Fortrængning af Kalium med Ammonium eller omvendt.

Denne Mangel ved Ligning (36) har *Vageler* forsøgt at forklare ved at antage, at f. Eks. Natriumionerne p. Gr. af deres større Volumen i hydratiseret Tilstand under visse Pladsforhold paa Ionbytteroverfladen ikke kunde fortrænge de mindre hydratiserede og derfor mindre voluminøse Kaliumioner. Naar Fortrængningen lykkedes bedst ved koncentrerede Opløsninger, skyldtes det, at Natriumionerne ved høje Koncentrationer var mindre hydratiserede.

Desuden anfører han, at de mindre gode Resultater med Ligning (36) ogsaa kunde skyldes en større »Hydrolyse« eller »Dissociation« af Jordens Natriumforbindelse end af Kaliumforbindelsen, og endelig har *Alten* og *Kurmies* (1) forsøgt at forklare de lave T-Værdier ved Antagelse af, at der skete en saakaldt »negativ« Adsorbtion, hvilket vil sige en Adsorption af Opløsningsmidlet, hvorved Saltenes Koncentration stiger.

Det er let at vise, at den første Antagelse (Blokaden) ikke kan ventes at kunne forklare Afvigelserne. Selv om det, som nævnt er paavist, at en Blokadevirkning i visse Tilfælde kan forekomme, saa blev det dog ved *Wiegner* og *Cernescu*'s Undersøgelser (51) godtgjort, at det kun gælder for meget store Ioner, medens de almindelige monovalente Metalioner, deriblandt ogsaa Na^+ og Li^+, ikke i noget Tilfælde blev stoppet.

Desuden var det kun Zeolitter med overvejende internal Grænseflade, f. Eks. Chabacit, som viste Fænomenet. Lerkolloider og Jordopslemninger viste overhovedet ingen Blokadevirkninger.

Som det vil ses i Fig. 14 vil en Anvendelse af *Vageler*'s Ligning paa Fortrængningen af Ammonium med Natriumklorid fra NH_4-Permutit G, som findes i Tabel 16, føre til for lave T-Værdier, hvis man vilkaarligt vælger to af de eksperimentelt fundne Punkter og forsøger at beregne den samlede Mængde ombytteligt NH_4 ved Indsætning i Ligning (36). Her kan de for lave T-Værdier i hvert Fald ikke skyldes Blokade, idet samtlige NH_4-Ioner i Permutit G jo uden Vanskelighed kunde ombyttes med Na-Ioner.

Det har desuden vist sig ved Undersøgelse af en Mængde danske Jorder, at Saltkoncentrationen ikke ændres væsentligt under Ombytningsprocessen, saa den »negative Adsorbtion« kan derfor ogsaa lades ude af Betragtning. Det samme gælder »Hydrolysen«, der kun forekommer ved en fejlagtig Anvendelse af Ligning (36) i et Omraade, hvor den ikke er anvendelig. *Vageler*-Ligningen's svigtende Anvendelighed i den Slags Tilfælde lader sig derimod let forklare paa anden Maade, hvilket der skal redegøres for i det følgende:

Vageler-Ligningens Gyldighedsomraade: Det skal nu undersøges, om *Vageler*-Ligningen kan bringes i Overensstemmelse med de før behandlede Ionbytningslove, thi kun i Tilfælde, hvor dette er muligt, vil den kunne anvendes med Held.

Holder vi os alene til Bytningen af Kalium og Natrium, fandtes det, at i Ligningen:

$$\frac{((K))}{((Na))} = k_{K:Na} \frac{|[K^+]|}{|[Na^+]|} \qquad (39)$$

vil $k_{K:Na}$ i Almindelighed være en Funktion af $[K^+] : [Na^+]$ bestemt af de to Kationers og Ionbytterens Karakter. Kun i visse Tilfælde, som f. Eks. ved Ombytning af meget smaa Mængder af den ene eller den anden af Kationerne, kan $k_{K:Na}$ betragtes som en virkelig Konstant.

Naar der adderes 1 paa begge Sider af Lighedstegnet, kan denne Ligning skrives saaledes:

$$\frac{((K)) + |[K^+]|}{|[K^+]|} = k_{K:Na} \frac{((Na))}{|[Na^+]|} + 1 \qquad (40)$$

Hvis man til at begynde med har den hele Kalimængde paa Ionbytteren (Jorden) og tilsætter ren Natriumkloridopløsning, vil $((K)) + |[K^+]|$ være identisk med *Vageler's* T-Værdi, og $|[K^+]|$ vil være lig y. Ligning (40) bliver da til:

$$\frac{T_K}{y} = k_{K:Na} \frac{((Na))}{|[Na^+]|} + 1 \qquad (41)$$

T gives her Indexet K for at betegne, at det kun er Ionbytterens Totalindhold af ombytteligt Kalium, det drejer sig om, altsaa den Størrelse, som det skal forsøges at bestemme ved Hjælp af Ekstrapolationen. Ligning (41) kan ogsaa skrives:

$$y = \frac{T_K \cdot |[Na^+]|}{|[Na^+]| + k\,((Na))} \qquad (42)$$

Naar $|[Na^+]|$ og $((Na))$ er saa store i Sammenligning med T_K, at de kan betragtes som uændrede under hele Ionbytningsprocessen, er denne Ligning identisk med *Vagelers*. Det er kun Tilfældet, naar T_K blot repræsenterer en forsvindende lille Del af Ionbelægningen paa Ionbytteren, der iøvrigt udelukkende skal være besat med Natriumioner. Det er de samme Omstændigheder, under hvilke det fandtes, at k-Værdien kan betragtes som en virkelig Konstant (Side 58). At k er konstant er jo forøvrigt ogsaa en Forudsætning for, at Ligning (42) kan være identisk med *Vagelers*.

Disse Betingelser vil saa nogenlunde være til Stede, naar forholdsvis store Mængder Natriumklorid anvendes til Fortrængning af Kalium fra en Jordprøve. En Anvendelse af *Vagelers* Ligning har derfor Mulighed for at føre til brugbare Resultater. For almindelige Agerjorders Vedkommende vil den første Betingelse, at T_K skal være lille i Sammenligning med den samlede Mængde af ombyttelige Kationer som oftest være opfyldt. Den anden Betingelse, at alle de øvrige Kationer skal være Na-Ioner er derimod ikke opfyldt, idet den resterende Plads hovedsagelig optages af Kalciumioner, inden Ionbytningen finder Sted. Ved Anvendelse af et stort Overskud af NaCl, vil Kalciumionerne dog fortrænges praktisk talt fuldstændig fra Jorden, da Fortrængningen af de divalente Ioner med monovalente iflg. Massevirkningsligningen (7) begunstiges stærkt af høje Saltkoncentrationer. Jorden er derfor efter Ionbytningen næsten at betragte som en ren Natriumforbindelse.

Den væsentligste Fejl ved Anvendelsen af *Vageler's* Ligning fremkommer under disse Omstændigheder ved, at en

større eller mindre Del af de tilsatte Natriumioner i Opløsningen erstattes med Kalciumioner (evt. ogsaa Magniumioner). Denne Fejl vil naturligvis blive forholdsvis mindre betydende, jo større de anvendte Natriumsaltmængder er.

Ved den af *Bondorff* og *Olesen* indførte Fremgangsmaade benyttedes til Bestemmelse af de to nødvendige Kurvepunkter henholdsvis 50 ml 2 molær og 50 ml 4 molær Natriumkloridopløsning pr. 50 g Jord. Disse 50 g Jord vil i Almindelighed indeholde 4—8 mækv. ombytteligt Kalcium og kun sjældent over 10 mækv. Formindskelsen af Natriumkoncentrationen som Følge af fortrængte Kalciumioner vil derfor i Reglen være omkring 5 og sjældent over 10 pCt. i den 2 molære Opløsning og kun Halvdelen heraf i den 4 molære, da man kan regne med, at der praktisk talt fortrænges lige saa meget Kalcium af den 2 molære Opløsning som af den 4 molære. Fejlen, der begaas ved at indsætte de nævnte Natriummængder som x-Værdier i *Vageler*'s Ligning ved Beregningen af T_K, vil altsaa højst andrage de nævnte Procenttal, men den vil i Reglen være meget mindre, da de fortrængte Kalciumioner ogsaa repræsenterer en vis omend ubekendt Fortrængningsevne overfor Kalium. Bliver de anvendte Mængder af Natriumklorid derimod mindre, kommer Kalciumionerne til at spille en forholdsvis større Rolle, hvilket resulterer i mindre nøjagtige T-Værdier.

Da der ikke af *Bondorff* (7) er offentliggjort tilstrækkeligt Materiale til Belysning af dette Forhold, skal der her gives nogle Eksempler, der viser, hvor godt *Vageler*'s Ligning passer, naar den anvendes ved Fortrængning af Kalium fra Jord med 1—4 molære Opløsninger af Natriumklorid.

Først er det dog nødvendigt at undersøge en Indvending, der kunde rejses mod den ovenfor nævnte Anvendelse af 2 og 4 molære NaCl-Opløsninger. Det er den, at det ikke paa Forhaand er givet, at Aktiviteten af NaCl i den 4 molære Opløsning er dobbelt saa stor som den i 2 molære, da Aktivitetskoefficienten kan være ændret med Koncentrationen. Det er bl. a. for at undgaa Fejl af den Art, at *Vageler* selv anvender to forskellige Jordmængder i Opløsninger af samme Rumfang og Koncentration.

Det er allerede vist, at ved Permutit spiller de Fejl, som er foraarsaget af Ændringer i Aktivitetskoefficienterne, ikke nogen Rolle. Det samme er sikkert Tilfældet for Jords Vedkommende, hvilket nedenstaaende Forsøg taler for.

Der blev af samme Jord afvejet 3 Prøver paa henholdsvis 12.5, 25 og 50 g. Til disse sattes 50 ml 1, 2 og 4 molær NaCl-Opløsning. Forholdet Jord : NaCl er da i alle tre Tilfælde det samme, og Mængden af udbyttet Kalium beregnet pr. g Jord skulde da ogsaa blive den samme. Reaktionstiden var 3 Døgn. Der rystedes med Haanden 8—10 Gange daglig, og efter endt Forsøgstid filtreredes Opløsningen fra. Der udtoges saa henholdsvis 20, 10 og 5 ml til Analyse, og efter at de to sidste Prøver var fyldt op til 20 ml med destilleret Vand, saa at de alle var 1 molære m. H. t. NaCl, fældedes med 10 ml Koboltinitrit-Reagens (se Side 134). Herved bliver den Mulighed, at Fældningsbetingelserne skulde kunne give varierende Resultater udelukket.

Analyseresultaterne opgivet i Centimillimol[1]) Kalium for 5 g Jord gives i Tabel 28.

Det synes af den at fremgaa, at den 4 molære Opløsning ligesom ved Permutitforsøgene i Reglen kun knebent viser dobbelt saa stor Fortrængningsevne som den 2 molære Opløsning. Afvigelserne er dog ikke af væsentlig Betydning, men man tør maaske vente, at *Vageler*-Bestemmelsen som Følge heraf giver

Tabel 28. Koncentrationens Indflydelse paa Udbytningen af Kaliumioner fra Jord.

Jord Nr.	Jordtype	g Jord	[NaCl] før Forsøg	[NaCl] efter Forsøg	Udbyttet K cmmol. 5 g
2506		12.5	1	1.01	1.85
»	Humus-Sand	25	2	2.01	1.82
»		50	4	4.00	1.75
2576		12.5	1	1.01	2.34
»	Let Lerm.	25	2	2.01	2.26
»		50	4	4.00	2.23
2631		12.5	1	1.01	1.62
»	Svær Lerm.	25	2	2.02	1.59
»		50	4	4.02	1.59
44		12.5	1	1.00	1.26
»	Lerm.	25	2	2.02	1.26
»		50	4	3.99	1.24
3238		12.5	1	1.01	2.71
»	Sandm.	25	2	2.00	2.73
»		50	4	4.00	2.63

[1]) Da Kaliummængderne i Jord er saa smaa, er det fundet praktisk at opgive dem i Centimillimol eller Centimilliækvivalenter (forkortet cmmol eller cmækv.) = 10^{-5} Mol (Ækvivalent), i Stedet for i Millimol.

lidt lavere Resultater end en total Udvaskning, hvilket Tallene i Tabel 33 synes at bekræfte.

I Tabel 29 gives Resultaterne af en Række Fortrængninger af Kalium fra forskellige Jordtyper med 1, 2, 3 og 4 molær Natriumkloridopløsning. Der er overalt anvendt Forholdet 50 g Jord til 50 ml Opløsning, og Forsøgstiden var som før 3 Døgn. Der analyseredes 20 ml Filtrat svarende til 20 g Jord. Stilles de udbyttede Mængder af Kalium op grafisk (Fig. 13), idet $\frac{1}{y}$ benyttes som Funktion af $\frac{1}{x}$, ses det, at Overensstemmelsen med Ligning (36), iflg. hvilken Punkterne skal danne en ret Linie, synes tilfredsstillende i Koncentrationsomraadet fra 2 molær og opefter. Derimod ligger Punkterne for 1 molær Natriumklorid i samtlige Tilfælde for lavt.

Tabel 29. Fortrængning af Kalium med Natriumkloridopløsninger af forskellig Koncentration.

Jord	Nr.		NaCl-Opløsningens Molaritet. 1	2	3	4
Askov	2423	y:[1])	1.91	2.43	2.87	3.17
(Lerm.)		$\frac{1}{y}$:	0.523	0.412	0.348	0.315
Askov	2443	y:	1.54	1.90	2.35	2.67
(Sandm.)		$\frac{1}{y}$:	0.650	0.526	0.425	0.374
Virumgaard	6134	y:	1.10	1.43	1.88	2.20
(Let Lerm.)		$\frac{1}{y}$:	0.909	0.699	0.531	0.455
Hornum	6814	y:	3.70	4.43	4.96	5.28
(Humush. Sand)		$\frac{1}{y}$:	0.270	0.225	0.202	0.189
Julianelyst	5945	y:	3.03	3.68	4.10	4.34
(Lerm.)		$\frac{1}{y}$:	0.330	0.272	0.244	0.230
Stokkemarke	2559	y:	1.96	3.04	3.76	4.38
(Svær Lerm.)		$\frac{1}{y}$:	0.510	0.329	0.266	0.228

[1]) cmækv. K+ fortrængt pr. 20 g. Jord.

Dette bekræfter det foran anførte om, at man kan vente *Vageler*'s Ligning i Stand til at give brugbare T_K-Bestemmelser ved Ekstrapolation, naar der blot anvendes stærke Saltopløs-

ninger ved Fortrængningen. Derimod svigter den, hvis Saltkoncentrationen bliver for lav.

Ganske anderledes ugunstigt stiller Forholdene sig, hvis man vil benytte *Vageler*'s Ligning til Bestemmelse af T-Værdien for en ren Permutit. Her er nemlig ingen af de foran opstillede Gyldighedsbetingelser til Stede. Anvender man f. Eks. de

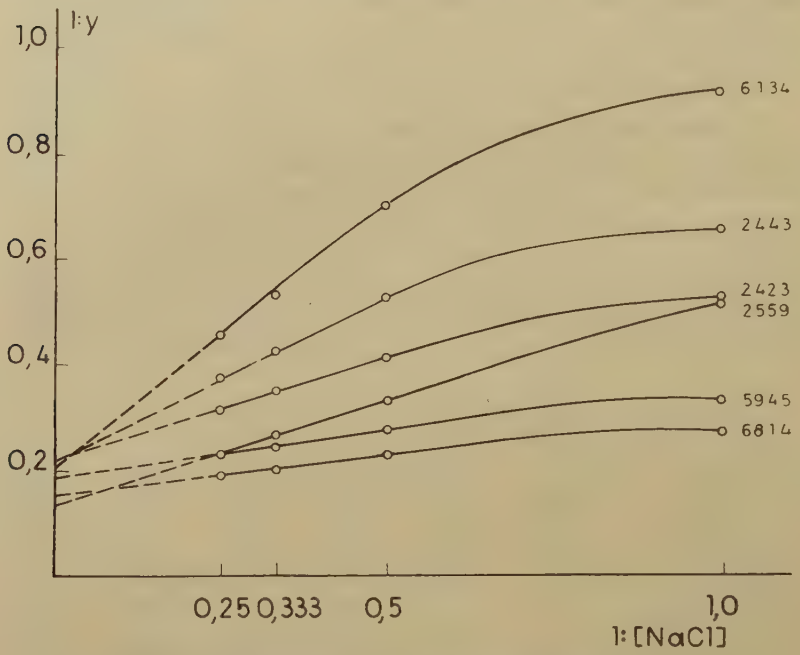

Fig. 13. Fortrængning af Kalumioner fra Jord med NaCl-Opløsninger af forskellig Koncentration.

stigende Koncentrationer af NaCl overfor 1 g NH_4-Permutit G, faas ved at omregne de i Tabel 16 givne Resultater.

$\frac{1}{x}$ =	10	5	2.5	1.25	1.0	0.50	0.25	0
$\frac{1}{y}$ =	1.15	0.90	0.76	0.67	0.63	0.58	0.54	0.48

Det sidste Tal i $\frac{1}{y}$-Rækken er lig $\frac{1}{T}$, idet det er den reciprokke Værdi af Permutittens Totalkapacitet, der i dette Tilfælde var bestemt direkte (2.105 mækv.).

I Fig. 14 ses, at Linien ingen Steder kan siges at være ret, hvilket man heller ikke kunde vente. Det ses nemlig i Tabel 16,

at $k_{NH_4:Na}$ stadig ændrer sig, da det ved Fortrængningen af Ammonium ikke i noget Tilfælde er lykkedes at faa Permutittens Indhold heraf saa langt ned, at k-Værdierne er blevet konstante. Hvilket Par af de givne Punkter man saa end vælger for Beregningen af T, vil den i alt Fald føre til for lavt Resultat.

Følgen heraf bliver altsaa, at medens Anvendelsen af *Vageler*'s Ligning til Bestemmelse af rene Permutitters Indhold af ombyttelige Kationer er absolut forkastelig, er der Mulighed

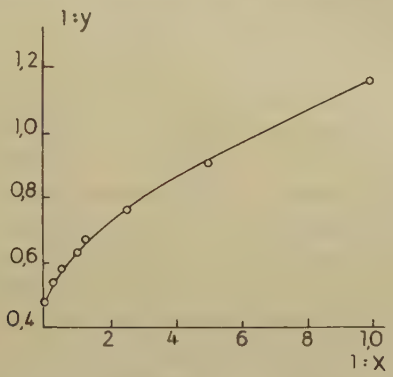

Fig. 14. Fortrængning af Ammonium fra NH_4-Permutit G med NaCl-Opløsninger af forskellig Koncentration.

for at anvende den ved Bestemmelser af smaa Mængder Kalium i Jord. Hvorledes de ved Ekstrapolation fundne T_K-Værdier stemmer med dem, der findes ved total Udvaskning, faar man et Begreb om ved at betragte Tabel 33, hvor der er givet nogle Bestemmelser i Jord efter begge Metoder.

Metoden blev, som nævnt, anvendt ved de første 4 Aars Bestemmelser af ombytteligt Kalium i danske Agerjorder paa Statens Planteavls-Laboratorium. Naar det tiltrods for, at den i det store og hele syntes at være i Stand til at give brugbare Resultater, alligevel senere fandtes ønskeligt at finde en Metode til dens Afløsning, skyldtes det i første Række Ulemper af praktisk Natur, især dens store Følsomhed overfor smaa Analysefejl.

Vageler-Ekstrapolationens Usikkerhed: Det vil ved Betragtning af Linierne i Fig. 13 være umiddelbart indlysende, at man for at faa den sikreste Ekstrapolation ved Bestemmelsen af Skæringspunktet mellem Ordinataksen og den

eksperimentelt fundne Linie og dermed den sikrest bestemte T-Værdi maa sørge for, at den mindste Værdi for $\frac{1}{x}$ er saa lille som mulig, og at den største er saa stor som mulig. De eksperimentelle Punkter maa ligge i størst mulig Afstand fra hinanden. Det maa derfor søges at gøre Forholdet mellem den største og den mindste af de to anvendte Natriumkloridkoncentrationer saa stort som muligt.

Muligheden for at forøge Molariteten væsentlig udover 4 molær er kun ringe, dels fordi den 4 molære Opløsning af Natriumklorid allerede er forholdsvis nær ved at være mættet, og dels er det forbundet med adskillige praktiske Ulemper at arbejde med Saltkoncentrationer, der ligger over denne Størrelse. Søger man saa paa den anden Side at gøre den svagere Opløsning mindre end 2 molær, har man Risikoen for at komme ud af Ligningens Gyldighedsomraade. Gaar man f. Eks. ned til 1 molær Opløsning, vil man, som det ses af Fig. 13. i de fleste Tilfælde faa for lave T-Værdier.

Fortrængningen med 2 og 4 molære Natriumkloridopløsninger synes altsaa at give meget nær de bedst opnaaelige Betingelser for T_K-Bestemmelsen, og det skal derfor undersøges, hvorledes smaa Ændringer i Størrelsen af de eksperimentelt bestemte y-Værdier under disse Omstændigheder influerer paa T_K-Værdien, idet man derved faar Mulighed for at bedømme Metodens Følsomhed overfor tilfældige Analysefejl.

Kalder man den med 2 molær NaCl fortrængte Mængde Kalium for y_1 og den med 4 molær NaCl fortrængte y_2, faas den totale Mængde ombytteligt Kalium, T, af Ligningen:

$$T = \frac{y_1 y_2}{2y_1 - y_2} \tag{43}$$

T-Bestemmelsens Følsomhed overfor Analysefejl vil nu afhænge af, hvor stor en Ændring i T, der finder Sted, hvis enten y_1 eller y_2 ændres ganske lidt. Kaldes de infinitesimale Ændringer i Analyserne henholdsvis dy_1 og dy_2, faas Ændringen i T (dT) ved Differentiering af Ligning (43).

$$\frac{dT}{dy_1} = -\left(\frac{y_2}{2y_1 - y_2}\right)^2 \tag{44}$$

og

$$\frac{dT}{dy_2} = 2\left(\frac{1}{2y_1 - y_2}\right)^2 \tag{45}$$

Sættes $y_2 : y_1 = f$ kan disse Udtryk ogsaa skrives:

$$T = y_1 \left(\frac{f}{2 - f}\right) \tag{46}$$

$$\frac{dT}{dy_1} = -\left(\frac{f}{2 - f}\right)^2 \tag{47}$$

$$\frac{dT}{dy_2} = 2\left(\frac{1}{2 - f}\right)^2 \tag{48}$$

f vil ved magre Sandjorder have en Værdi, der ligger i Nærheden af 1 (svarende til $qT = 0$ i *Vageler's* Ligning). Stiger Jordens Indhold af ionbyttende Stoffer, stiger f ligeledes, og er for svære Lerjorder 1.5—1.6 eller derover. Det teoretiske Maksimum for f er 2. Især ved svære Lerjorder kan smaa Analysefejl derfor blive Aarsag til ret antagelige Fejl i den beregnede T-Værdi.

Analysefejlene ved Bestemmelse af smaa Mængder Kalium er desuden snarere af absolut end af relativ Størrelse. Selve f vil derfor blive meget usikkert bestemt for smaa y_1 og y_2, altsaa ved Jorder med lavt Kaliumindhold. Hvor Fejlene paa de to Bestemmelser er saa uheldige at trække i samme Retning, kan man undertiden faa T-Værdier, som er helt ubrugelige, hvilket ses af følgende Eksempel:

Ved Analyser af en svær Lermuld fandtes i 20 ml Udtræk med 2 molær NaCl-Opløsning saa meget Kaliumkoboltinitritbundfald, som svarede til 3.00 0.01 n $KMnO_4$-Opløsning. I Udtrækket af samme Jord med 4 molær NaCl fandtes tilsvarende 4.80 ml. Ved Fællesbestemmelsen fandtes henholdsvis 2.85 og 5.10 ml. Forskellen paa Fællesanalyserne indbyrdes er altsaa kun 5—6 pCt., hvilket maa anses for at være tilladeligt, naar det drejer sig om saa smaa Kaliummængder (0.42—0.78 cmmol).

Beregner man nu T_K ved Hjælp af *Vageler's* Ligning, findes henholdsvis 2.2 og 3.7 mækv. pr. 2.5 kg Jord[1]), altsaa næsten dobbelt saa meget ved den første Bestemmelse som ved den anden. Havde det nu f. Eks. drejet sig om at afgøre, om den paagældende Jord skulde have Tilskud af Kaligødning til Byg, saa har det i Markforsøgene vist sig, at naar Jordens T_K-Værdi er omkring 4, ophører Byg med at give rentable Udslag for tilført Kaliumgødning, medens $T_K = 2$ er ensbetydende med en meget stærk Kaliumtrang.

Bedømmelsen af Kaliumtilstanden for denne Jord vil altsaa i det givne Tilfælde falde meget forskellig ud, eftersom

[1]) Om Betydningen af denne Jordmængde se Side 121.

den første eller den anden af Fællesbestemmelserne benyttes. De smaa undskyldelige Analysefejl kan saaledes medføre en økonomisk set fuldstændig Fejlvurdering af Markens Kaliumtilstand som Følge af Ekstrapolationens Usikkerhed.

Møllers Permutitmetode.

En Metode til Bestemmelse af ombytteligt Kalium, der er ret egenartet i sin Udførelsesform, men som nærmest henhører under den foran omtalte Gruppe af Metoder, der kun giver en partiel Bestemmelse, er foreslaaet af *Møller* i den allerede flere Gange omtalte Afhandling (34).

Metoden gaar ud paa at lade en bestemt Mængde Natriumpermutit af en vis Kornstørrelse reagere med en afvejet Mængde Jord, der er malet saa fint, at Permutitten senere kan skilles fra Jorden igen ved Sigtning. Ved Sammenblanding af Jord og Permutit og Overhældning af Blandingen med destilleret Vand, vil der saa forløbe en Proces, der ifølge *Møller* skematisk kan skrives:

$$\begin{array}{l|l||l|l||l} \mathrm{Na} & & \mathrm{K} & & \mathrm{K} & & \mathrm{Na} \\ \mathrm{Na} & & \mathrm{K} & & \mathrm{K} & & \mathrm{Na} \\ \mathrm{Na} & + & \mathrm{K} & + \mathrm{K}^{+} \rightleftarrows & \mathrm{K} & + & \mathrm{Na} + \mathrm{Na}^{+} \\ \mathrm{Na} & & \mathrm{K} & & \mathrm{K} & & \mathrm{Na} \\ \mathrm{Na} & & & & \mathrm{K} & & \end{array}$$

| = Permutitanion. || = Jordkolloidanion.

hvilket vil sige, at Jordens Kalium bytter Plads med Permutittens Natrium, og det formenes, at det ved Anvendelse af forholdsvis rimelige Mængder af Natriumpermutit er muligt at faa Processen til at forløbe helt ud til højre.

Permutitten med det optagne Kalium skilles efter endt Reaktion fra Jorden, og Kaliumionernes Mængde bestemmes direkte paa Permutitten ved Fældning med Brintplatinklorid efter en nærmere angivet Fremgangsmaade. *Møller* har ikke selv offentliggjort Analyser af Jord efter denne Metode, men indskrænket sig til at vise, at den foreslaaede Analysefremgangsmaade tillader en tilforladelig Bestemmelse af Kaliumindholdet i Permutit, der foruden forholdsvis smaa Mængder Kalium indeholder et stort Overskud af Natrium. Det vises f. Eks., at man paa 5 g Permutit (Na-Permutit med ca. 1.6 mækv. pr. g) er i Stand til at bestemme fra 0.1 mækv. Kalium

og opefter med en Nøjagtighed paa ca. 0.03 mækv., hvilket anses for at være tilstrækkelig nøjagtigt for Praksis.

Da det af nogle Forsøg udført her med det Formaal at benytte Analysemetoden paa Jord syntes at fremgaa, at en Forøgelse af Permutitmængden ogsaa gav en tilsvarende Forøgelse af Analysefejlen, vil Spørgsmaalet, om den rent analytiske Side af Sagen kan betragtes som værende i Orden ved den af *Møller* angivne Fremgangsmaade, bero paa, hvor meget Jord, man er i Stand til at behandle med de 5 g Permutit.

Møller's Forestillinger m. H. t. Permutittens Evne til at bemægtige sig Jordens Kaliumioner (eller Ammoniumioner, overfor hvilke Metoden ogsaa foreslaas anvendt) synes at være noget overdrevne, idet han taler om at tilsætte Overskud af Permutit tilsyneladende paa samme Maade, som man taler om at tilsætte Overskud af Fældningsmiddel ved en Fældningsanalyse. Der findes dog intet Sted i Afhandlingen angivet noget om, hvor store Mængder Permutit, der eksempelvis maa anvendes for at faa et saadant Overskud.

Det er dog forkert at betragte Sagen saaledes, idet det her drejer sig om en Fordeling af Kaliumionerne mellem Jord og Permutit. Hvis vi forudsætter, at Ombytningsforholdet mellem Kalium og Natrium er det samme for Jordanionen og for Permutitanionen, hvilket *Møller's* egen Teori gaar ud paa, maa de tilstedeværende ombyttelige Kationer fordele sig paa Permutit og Jord i Forhold til de to Ionbytteres Kapacitet eller »Flade« (d. v. s. alle dens ombyttelige Ioner og ikke alene dens Kaliumioner), og kun hvis Jordens »Flade« er forsvindende lille i Forhold til Permutittens kan vi vente at faa al Jordens ombyttelige Kalium over paa Permutitten.

Ved at sammenligne danske Agerjorders Bindingsevne overfor Kalium med den før omtalte Na-Permutit G's Bindingsevne overfor den samme Kation, kan det imidlertid ses, at f. Eks. 25 g Jord har en Bindingsevne varierende fra, hvad der svarer til omkring 0.5 g Permutit (med ca. 2 mækv. pr. g) for de lette Sandjorders Vedkommende, til ca. 5 g for de svære Lerjorders, ja, der gives endog Ler- og Dyndjorder, af hvilke der maa baade 8 og 10 g Permutit til for at erstatte 25 g af Jorden m. H. t. Bindingsevne.

Ved Anvendelse af 5 g Permutit til 25 g Jord vil man altsaa faa ca. 90 pCt. af de lette Sandjorders ombyttelige Kalium over paa Permutitten, men man vil kun faa 50 pCt. eller derunder af Lerjordernes.

Det vil som Følge heraf være umuligt, hvis man vil have blot den største Del af det ombyttelige Kalium ved Analysen, at gaa højere end til at behandle 25 g Jord med 5 g Permutit. Men 25 g dansk Agerjord indeholder i Gennemsnit 0.06 mækv. ombytteligt Kalium (hyppigst endda kun 0.04 mækv.), og Forsøg med Kaligødning har vist, at f. Eks. alle Kornsorterne i Almindelighed er ophørt med at vise Kaliumtrang, naar Jordens Indhold af ombytteligt Kalium er naaet de 0.04 mækv. pr. 25 g. Naar det saa tillige anføres, at det almindeligst brugte Tilskud af Kaligødning er 100 kg pr. ha, hvilket svarer til 0.0085 mækv. pr. 25 g Jord, er det forstaaeligt, at uden en meget væsentlig Forbedring af Analysenøjagtigheden lader Metoden sig ikke anvende, da det jo ses, at man f. Eks. kan tilføre en Jord saa store Doser Kaligødning som 3—400 kg pr. ha, uden at Analysen med Sikkerhed vil reagere herfor.

Overfor Metodens Anvendelse til Bestemmelse af Ammoniumioner i Jord kan gøres ganske lignende Betragtninger gældende, blot er Mængderne af denne Ion i Jorder, der er i god Kultur, som Følge af Nitrifikationen ofte endnu mindre end Kaliumindholdet. Her er der dog Mulighed for, at en Anvendelse af *Nessler*'s Reaktion direkte paa Permutitten kunde give en tilstrækkelig fintmærkende Analyse. Med Hensyn til Permutittens Evne til at bemægtige sig Ammoniumionerne er Forholdet dog ganske det samme som lige omtalt for Kaliumionernes Vedkommende, hvilket skal illustreres ved et Eksempel:

En steriliseret praktisk talt ammoniumfri Jordprøve (Lermuld fra Virumgaard, ikke kvælstofgødet siden 1909), sigtet gennem en 75-Maske Sigte, tilsattes 0.254 mækv. ombytteligt NH_4 (i Form af en ren Ammoniumler) pr. 25 g Jord. En Række Portioner à 25 g fugtedes med destilleret Vand, og efter 1 Døgns Forløb tilsattes de Permutit i stigende Mængder (Na-Permutit G, 1.98 mækv. pr. g) og desuden 50 ml dest. Vand ekstra. Efter 3 Døgns Reaktionstid med gentagne Omrystninger skiltes Permutit og Jord, og Permutittens Indhold af Ammonium bestemtes ved Afdestillation. Resultaterne findes i Tabel 30.

Det kan næppe siges, at det er lykkedes selv med 10 eller 15 g Permutit at faa blot »praktisk talt« al det tilstedeværende Ammonium over paa Permutitten, da kun ca. tre Fjerdedele af det er kommet over. I Tabellens sidste Kolonne er beregnet, hvor mange Gram Permutit de 25 g Jord svarer til under Forudsætning af, at de tilstedeværende Ammoniumioner var

Tabel 30. Bestemmelse af ombytteligt Ammonium i Jord ved Hjælp af Permutit.

Tilsat g Permutit	Forbrugt ml 0.02 n HCl	Mækv. NH_4 optaget	pCt.	Jordens Egenkapacitet ~ g Permutit
2.5	8.45	0.120	47	2.8
5.0	9.80	0.157	62	3.2
7.5	10.80	0.177	70	3.4
10.0	11.35	0.188	74	3.7
15.0	11.70	0.195	77	4.7

fordelt over hele den samlede »Flade«. Tallene er af en saadan Størrelse, som man vilde vente af en let Lermuld, og at de stiger fra Forsøg 1 til 5 er Tegn paa, at de sidste Ammoniumioner sidder forholdsvis bedre fast paa Jorden end de første.

Der synes altsaa at være nogen Grund til at vente med at forsøge denne Metode anvendt i større Stil, indtil der foreligger bedre Beskrivelser af dens Anvendelse paa Jord. Det er dog tvivlsomt, om den vil have nogen Fordel frem for Anvendelsen af de allerede prøvede Fortrængninger med Neutralsaltopløsninger, der i Reglen giver en bekvemmere og hurtigere Metodik.

Møller hævder, at Metoden er mere »skaansom« overfor Jordens Kolloider end Neutralsaltopløsningerne, der skulde ændre Jordkolloidernes Natur. De Erfaringer, vi hidtil har haft her, synes dog at tyde paa, at Anvendelsen af kolde Opløsninger af Neutralsalte ikke giver Anledning til at frygte noget saadant. For det første er det meget sjældent, at Ekstraktionen af selv stærkt humusholdige Jorder giver Opløsninger, som er nævneværdigt farvede af opløst Humus, og for det andet er Resultaterne i vid Udstrækning uafhængige af Saltenes Art og Koncentration, Ekstraktionsmetode og Reaktionstid (udover de to første Døgn), hvilket man ikke maatte vente, hvis en væsentlig Denaturering af Jordens Kolloider fandt Sted. Anderledes forholder det sig derimod, naar man anvender varme Opløsninger, saa finder man ofte en Dispergering af Humusstoffer.

Centrifugerer man paa den anden Side Opløsningen fra en Jord, der er behandlet med Permutit (Filtrering er som oftest umulig), er denne i Reglen mere eller mindre mørkfarvet. Af Jorder med et kendeligt Humusindhold faas ofte næsten uigennemsigtige Centrifugater, der naar de gøres sure, udfæl-

der er et stort Bundfald. Tilsætningen af Natriumpermutit virker altsaa i høj Grad dispergerende paa Jordens Humuskolloider.

B. T_K-Bestemmelse ved Hjælp af Tilskudsmetoden.

Aarsagen til Metodens Udarbejdelse.

Ved Gennemprøvningen af de hidtil benyttede Metoder til Bestemmelse af ombytteligt Kalium i Jord blev Resultatet, at kun een Metode, nemlig *Vageler's* og vel at mærke i den af *Bondorff* ændrede Form, kunde bruges, hvor det drejede sig om Masseanalyser.

Imidlertid fremgik det ogsaa i Omtalen af denne Metode, at selv den kunde under visse Omstændigheder give saa usikre Resultater, at de maatte anses for værdiløse. Vi saa, at det fortrinsvis var de lave T_K-Værdier, som blev usikkert bestemt og især, naar de forekom paa svære Jorder. Omvendt kunde det ventes, at høje T_K-Værdier vilde blive relativ nøjagtigt bestemte.

Dette er desværre lige det modsatte af, hvad man ønsker sig af en saadan Analysemetode. Netop de smaa T_K-Værdier gælder det om at faa bestemt saa nøjagtigt som muligt, for kun ved smaa T_K-Værdier er Sammenhængen mellem Planteproduktionens Størrelse og Tilskud af Kaliumgødninger af en saadan Beskaffenhed, at en nøjagtig Bestemmelse af T_K er nødvendig. Ved høje T_K-Værdier er den nøjagtige Bestemmelse af mindre Betydning. Det kan f. Eks. være temmelig ligegyldigt, om T_K er 30 eller 40, man kan kun sige om en saadan Jord, at det i begge Tilfælde vil være ganske unødvendigt at tilføre Kaliumgødning foreløbig. Derimod kan det i visse Tilfælde være af afgørende Betydning for Gødskningens Økonomi, om T_K er 3 eller 4.

Vi maa altsaa søge os en Metode, der giver relativt sikre Bestemmelser med lave T-Værdier, medens vi saa eventuelt til Gengæld, hvis det viser sig nødvendigt, kan tillade os at slaa lidt af paa Fordringerne, naar Indholdet af Kalium i Jorden er højt.

Tilsætning af smaa Mængder Kaliumsalte til den fortrængende Opløsning.

Ryster man en Række Prøver af samme Jord med Opløsninger af Natriumklorid, hvori en lille Del af Natriumkloridet

er erstattet med Kaliumklorid, saadan at den samlede Molaritet m. H. t. Klorid i alle Tilfælde er den samme, vil man naturligvis finde et stigende Indhold af Kalium i Filtratet ved Behandlingens Afslutning efter stigende Mængder Kaliumsalt i den oprindelige Opløsning. Jorden vil ved Ombytningsprocesser ændre Forholdet mellem Natrium og Kalium i de tilsatte Opløsninger saadan, at det kommer til at svare til baade den Kaliummængde, der er tilsat Opløsningen og den, som findes i Jorden i Forvejen.

Her er et Eksempel paa et Forsøg af den Art: Til Jordprøver à 50 g lufttør Jord (Lermuld fra Høje Taastrup) sattes 50 ml Opløsning, der var 2 molær m. H. t. Klorid, hovedsagelig Natriumklorid, Resten var smaa Mængder KCl, som varieredes.

Reaktionstiden var 2 Døgn og afsluttedes med, at Kolberne roteredes 1 Time i et Rysteapparat, hvorefter der filtreredes, 20 ml af Filtratet analyseredes for Kalium. Der fandtes ved forskellige Tilskud af Kaliumsalt til Fortrængningsopløsningen de i Tabel 31a anførte Kaliummængder.

Tabel 31a. Tilsætning af stigende Mængder Kaliumklorid til Fortrængningsopløsningen (2n NaCl).
Jord fra Høje Taastrup.

Tilsat mækv. K pr. 50 g Jord:	0.	0.05	0.10	0.15	0.20
Fundet » » :	0.066	0.089	0.111	0.133	0.158
Tilsat » » :	0.25	0.50	1.00	1.50	
Fundet » » :	0.183	0.318	0.606	0.960	

De samme Tal er vist grafisk i Fig. 15 a, og det ses, at saalænge Tilskudet af Kaliumsalt ikke er for stort, er den Stigning i Jordekstrakternes Kaliumindhold, der foraarsages af stigende Kaliumtilsætning, praktisk talt retlinet. Først naar der er tilsat større Mængder Kaliumsalt (i dette Tilfælde fra 0.25 mækv. og opefter), begynder der at komme en tydelig Krumning paa Linien, som vil vedvare, indtil en Hældning paa 45° er naaet, hvilket betyder, at alle ombyttelige Kationer i Jorden er fortrængt af Kaliumioner.

Dette Forløb af Kurven er forskelligt fra det, som findes, naar der tilsættes rene KCl-Opløsninger med de samme smaa Mængder Kaliumsalt, men uden samtidig at indeholde Natriumklorid. I saa Fald faar man nemlig Kurver, der i Begyndelsen nærmest svarer til et 2. Grads Polynomium.

Kurvens Forløb ved store Kaliummængder har ingen særlig Interesse i denne Forbindelse. Hvad der derimod interesserer os er, at den Mængde Kalium, som findes i den natriumkloridholdige Jordekstrakt, stiger proportionalt med den Mængde Kalium, som er tilsat ved Forsøgets Begyndelse.

At det er saadan, kan forklares ved de Regler, der gælder for Ombytningen af smaa Mængder Kalium ved Permutit. Ved Undersøgelsen af disse i 1. Hovedafsnit (S. 58) vistes det, at $k_{K:Na}$ er en virkelig Konstant, naar der kun er smaa Mængder

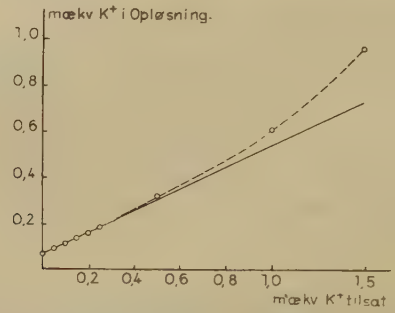

Fig. 15 a. Tilsætning af Kaliumsalt til Fortrængningsopløsningen.

Kalium tilstede, og at Mængden af Kaliumioner i Opløsningen derfor ogsaa var proportional med den samlede Mængde Kalium i Systemet.

I Jordprøverne har vi dog ikke et System, der som Permutitten kun indeholder et enkelt Slags Kationer udover den ringe Mængde Kaliumioner. I Jorden findes en vilkaarlig Blanding, og vi kan f. Eks. antage, at der findes de monovalente Kationer A^+, B^+ og C^+ og de divalente D^{++} og E^{++}. I saa Fald er Ligevægtsbetingelsen den, som udtrykkes ved Ligningen:

$$\frac{((K))}{|[K^+]|} = k_1 \frac{((A))}{[A^+]} = k_2 \frac{((B))}{[B^+]} = k_3 \frac{((C))}{[C^+]} = k_4 \frac{((D))^{\frac{1}{2}}}{[D^{++}]^{\frac{1}{2}}} = k_5 \frac{((E))^{\frac{1}{2}}}{[E^{++}]^{\frac{1}{2}}}$$

Kaldes nu $((K)) + |[K^+]|$ for T_K faas:

$$\frac{T_K}{|[K^+]|} = 1 + k_1 \frac{((A))}{|[A^+]|} = 1 + k_2 \frac{((B))}{|[B^+]|} = \text{o. s. v.} \quad (50)$$

Af disse Ligninger fremgaar, at saalænge T_K er saa lille, at Ændringer af den ikke er i Stand til at ændre Fordelingen af de andre Kationer mellem Ionbytter og Opløsning, altsaa

paa Forholdet (A) : $[A^+]$, (B) : $[B^+]$ o. s. v., vil Forholdet mellem T_K og $[K^+]$ ligeledes være konstant. Dette vil være Tilfældet, saalænge T_K er lille i Forhold til den samlede Mængde af de øvrige Kationer i Systemet. Under disse Forhold er Reglen om det lineære Forhold mellem Total-Kalium og Kalium i Opløsningen derfor gyldig for en hvilken som helst Blanding af Kationer.

Har man derfor en Jord, hvis Indhold af ombyttelige Kaliumioner i den oprindelige Tilstand er T_K, fortrænges der ved Tilsætning af ren Natriumkloridopløsning en vis Mængde Kaliumioner, som kaldes y_o. Sammenhængen mellem y_o og T_K kan skrives:

$$y_0 = \frac{T_K}{a} \qquad (51)$$

Forøger vi nu Jordens Kaliumindhold ved en Tilsætning af x mækv. KCl sammen med Natriumkloridopløsningen, vil Jordekstrakten efter endt Proces indeholde y_x mækv., og iflg. den retlinede Sammenhæng mellem Total-Kalium og udbyttet Kalium faas:

$$y_x = \frac{T_K + x}{a} \qquad (52)$$

Var T_K paa Forhaand ubekendt, vil den efter Bestemmelse af y_o og y_x kunne beregnes, idet vi ved Sammensætning af de to Ligninger faar:

$$T_K = \frac{x}{\frac{y_x}{y_0} - 1} \qquad (53)$$

For at bestemme T_K alene er det oven i Købet ikke nødvendigt at kende den fortrængende Natriumkloridopløsnings Koncentration, blot den samme Opløsning er anvendt i begge Tilfælde. Det er desuden heller ikke nødvendigt at kende den absolutte Værdi af y_o og y_x, blot man kan bestemme Forholdet mellem dem. Dette er f. Eks. en Fordel ved Serieanalyser, hvor Kaliumet fældes med Koboltinitrit, idet Vanskeligheden ved denne Analyse er at faa det gule Bundfald til at fælde ud med et bestemt Forhold mellem Kaliumatomer og Nitrogrupper (se under Omtalen af denne Analyse S. 134). Dette Forhold afhænger af Fældningsbetingelserne, f. Eks. Ekstrakternes Indhold af Natrium og Kalcium, men synes uafhængig af Kaliummængden, i hvert Fald indenfor ret vide Grænser. Da den ringe Kalium-

salttilsætning ikke vil have nogen nævneværdig Indflydelse paa Jordekstrakternes øvrige Beskaffenhed, vil det derfor kun være nødvendigt at fælde de to Prøver paa samme Maade, behandle dem ens under hele Analysen, og sluttelig titrere dem med samme Permanganatopløsning. Saalænge kun T_K skal bestemmes er det endog unødvendigt at kende Permanganatens nøjagtige Titer; i det hele taget bevirker Benyttelsen af denne Metode, at en Mængde Fejlkilder udelukkes.

Noget andet er det, hvis man ogsaa vil kende Størrelsen a. For at kunne beregne den, maa man kende de absolutte Størrelser af baade y_o og y_x.

Fejlkilder ved Bestemmelsen.

Systematiske Fejl: Den første Mulighed for Fejl fremkommer ved at bruge for høje Tilskud af Kaliumsalt til den fortrængende Natriumkloridopløsning. Derved risikerer man, at y_x-Punktet kommer til at ligge saa langt ude, at der ikke mere er retlinet Sammenhæng mellem den totale Mængde Kalium og det, som findes i Jordekstrakten. Resultatet vil være, at en retlinet Ekstrapolation fra y_o og y_x giver for lave Resultater. Risikoen for den Slags Fejl er imidlertid, som det straks skal vises, forholdsvis ringe, idet Fejl paa mere end 5—10 pCt. af T_K først forekommer ved saa store Tilskud, at de kun sjældent vil være nødvendige, naar det drejer sig om Analyse af danske Agerjorder, samt ved saa høje T_K-Værdier, at en nøjagtig Bestemmelse af dem ikke mere er saa vigtig.

Desuden kan der rejses den Indvending imod Benyttelsen af denne Metode til Bestemmelse af T_K, at hvis k-Værdierne for Indbytning af Kaliumioner ikke er de samme som for Udbytning, vil Metoden ogsaa give for lave Resultater. I Forsøgene med Permutit viste det sig jo, at som Følge af Reaktionstrægheden maatte der regnes med højere k-Værdier ved Udbytning end ved Indbytning.

Udføres Bestemmelsen af T_K ved Hjælp af Kaliumtilsætning grafisk vil den tage sig ud som vist i Fig. 16.

Her repræsenterer den fuldt optrukne Linie BC Afhængigheden mellem Kalium i Ligevægtsopløsningen y_x og den tilsatte Mængde Kaliumsalt ved Forsøgets Begyndelse x. OB er altsaa lig y_o. Forlænges BC til Skæring med x-Aksen i A vil OA repræsentere T_K, der kan tydes som den Mængde Kalium, det er nødvendigt at fjerne fra Systemet for at faa y_x til at blive Nul.

Linien OC repræsenterer det tilsatte Kaliumsalt og i Punktet C, svarende til Tilsætningen OD, finder der altsaa ingen Ombytning af Kaliumioner Sted, idet de tilsatte Kaliumioner i Opløsningen holder Ligevægt med dem, som fandtes i Jorden i Forvejen. Ved mindre x-Værdier vil der finde en Udbytning Sted, idet Jorden afgiver Kalium til Opløsningen. Ved større x-Værdier vil der derimod ske en Indbytning. Hvis Ombytningskonstanten nu er større for Udbytningen end for Indbytningen som Følge af Reaktionstrægghed, vil Linien BC knække i Punktet C og fortsætte udefter med stejlere Retning svarende til den

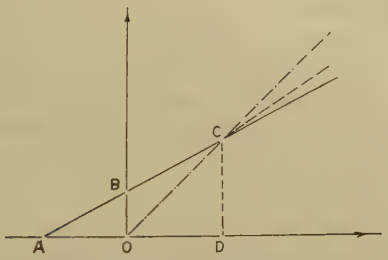

Fig. 16. Skematisk Fremstilling af T_K-Bestemmelsen efter Tilskudsmetoden.

mindre k-Værdi, f. Eks. efter den punkterede Linie fra C. En Bestemmelse af T_K ved en retlinet Ekstrapolation fra et Punkt uden for C og gennem Punktet B vil derfor give for lavt Resultat.

Man kan ikke se bort fra, at Reaktionstrægheden ogsaa vil kunne gøre sig gældende for Ionbytningsprocesser i Jorden. Fejl som Følge heraf kunde i saa Fald undgaas ved at udføre Ionbytningsprocessen ved 100 °, og Forsøg hermed er ogsaa udført. Forhøjede T_K-Værdier som Følge af Varmebehandlingen kunde dog ikke konstateres med Sikkerhed, idet Analysefejlene ved disse Forsøg blev temmelig store. Det er jo ogsaa en ret betænkelig Sag, at behandle et saa sammensat og ustabilt Stof som Agerjord med kogende Opløsninger indeholdende mere end 10 pCt. Salt, især i saa lang Tid som 4—6 Timer. I alle Tilfælde medfører det store praktiske Vanskeligheder, idet der ofte faas en Sønderdeling af Humusstoffer, der gør Analysen af Ekstrakterne besværlig og unøjagtig, saa det, der eventuelt vindes gennem Varmebehandlingen, kan let gaa tabt igen ved en ringere Analysenøjagtighed. Det valgtes derfor trods Risikoen for at faa for lave Resultater at lade Ionbytningen foregaa

ved almindelig Stuetemperatur. Heldigvis synes det, som om de Fejl, der derved begaas, er af forholdsvis ringe Betydning.

De to nævnte Fejl af systematisk Art trækker begge i samme Retning, nemlig i Retning af for lave Resultater, idet de begge medfører, at Linien, der ekstrapoleres fra, faar for stærk Hældning. Foruden den allerede nævnte Sammenligning mellem T_K-Værdier opnaaet ved almindelig Temperatur med dem, der naas ved høj Temperatur, gives der endnu tre Muligheder for at kunne danne sig et Skøn over, hvad de nævnte Fejl betyder i Praksis.

1. En Undersøgelse af Krumningen paa den Linie, der angiver Sammenhængen mellem x og y_x (Ekstrapolationslinien).

2. Sammenligning med *Vageler*'s Metode, idet Ekstrapolationen efter *Vageler* altid foregaar fra Punkter, der alene er bestemt ved Udbytning, hvorfor Reaktionstrægheden kun kan ændre q, men ikke T_K.

3. Sammenligning med T_K bestemt ved total Udvaskning. Det fremgik jo af Permutitundersøgelserne, at det altid var muligt, trods Reaktionstrægheden, at fjerne alle ombyttelige Kationer af en given Art ved Udludning.

Ekstrapolationsliniens Krumning. Foruden det i Tabel 31 a og Fig. 15 a givne Eksempel skal der her gives endnu nogle Eksempler paa Sammenhængen mellem tilsat og udbyttet Kalium ved forskellige Jordtyper. De findes i Tabel 31 b og Fig. 15 b, og Bestemmelserne af de eksperimentelle Punkter er i alle Tilfælde udført paa lignende Maade som ved de, der er givet i Tabel 31.

Det er derefter beregnet, hvor stor T_K bliver ved Beregning paa Grundlag af Tilsætning af henholdsvis 0.25 og 0.50 mækv. KCl, og vi finder, at kun Jord Nr. 304, der har givet den hidtil største observerede Forskel ved Forsøg af den Art, udviser en Forskel paa mere end 10 pCt. Hertil er at bemærke, at det er yderst sjældent, man træffer Jorder med et saa stort Indhold af ombytteligt Kalium, at en Tilsætning af mere end 0.25 mækv. K til 50 g Jord er nødvendig, og da Kurven synes at være mest ret paa dens nederste Stykke, vil Fejl af den her fundne Størrelse ogsaa være sjældne.

Mulighederne for en krum Linie og dermed følgende lave Resultater vil være størst ved de svære Jorder. For Sandjordernes Vedkommende faar man, som det ses, en Linie, hvis

Tabel 31b. Stigende Mængder Kaliumklorid i Fortrængningsopløsningen (2n NaCl). Forskellige Jordtyper.

Jord	I	II	III	IV	V
	Lund-gaard	Mørk-høj	Brønd-by	Glo-strup	Rode Mark.
Nr.	6970	411	2467	304	-
Type:	Sandm.	Let Lerm.	Lerm.	Svær Lerm.	Dyndet Lerm.
tilsat.	Centimilliækvivalenter Kalium pr. 50 g Jord i Opløsningen efter endt Ionbytning.				
0	6.2	2.8	3.3	4.4	2.6
5	10.8	5.6	5.9	6.1	3.0
10	15.0	8.8	8.5	7.9	3.6
15	19.5	11.6	11.3	9.6	4.1
20	24.0	14.8	14.5	11.7	4.4
25	28.1	18.2	17.1	13.2	4.7
30		22.3	19.6	15.1	
35		26.0	22.5	18.0	
40		29.4	25.0	20.1	
45		32.4	27.8	21.6	
50	50.7	35.3	30.7	24.7	7.0
T_K beregnet:					
paa 25 cmækv. tilsat:	7.1	4.5	6.0	12.4	31.0
paa 50 cmækv.	7.0	4.3	6.0	10.9	29.6
a beregnet:					
paa 25 cmækv.	1.14	1.62	1.81	2.83	11.90

Retningskoefficient ligger tæt ved 1, hvilket svarer til en fuldstændig Udbytning af det tilstedeværende Kalium. En saadan Linie vil naturligvis ikke være meget udsat for Krumning.

Analysefejl: Ligesom ved Diskussionen af *Vageler*-Metoden skal der ogsaa her søges at finde Udtryk for Tilskudsmetodens Følsomhed overfor Analysefejl. Kaldes de benyttede Tilskud af Kaliumsalt til Natriumkloridopløsningen for x og de fundne Kaliummængder af Ionbytningen henholdsvis y_0 og y_x, kan T_K beregnes efter Ligningen:

$$T = \frac{y_x - y_0}{y_0 x} \qquad (54)$$

Differentieres der m. H. t. y_0 og y_x, faas:

$$\frac{dT}{dy_0} = \frac{y_x x}{(y_x - y_0)^2} \qquad (55)$$

og

$$\frac{dT}{dy_x} = \frac{-y_0 x}{(y_x - y_0)^2} \tag{56}$$

Sættes $y_x - y_o$ nu i Henhold til Ligningerne (51) og (52) $= \frac{x}{a}$, kan de to Differentialkvotienter skrives paa Formen:

$$\frac{dT}{dy_0} = a^2 \left(\frac{y_0}{x} + \frac{1}{a}\right) \tag{57}$$

$$\frac{dT}{dy_x} = -a^2 \frac{y_0}{x} \tag{58}$$

Er Fortrængningen foretaget med 2 molær Natriumkloridopløsning, vil y_o være identisk med y_1 i *Vageler*'s Ligning (46), og vi kan i saa Tilfælde foretage en direkte Sammenligning af de to Metoders Følsomhed overfor Analysefejl. Vi vil nemlig

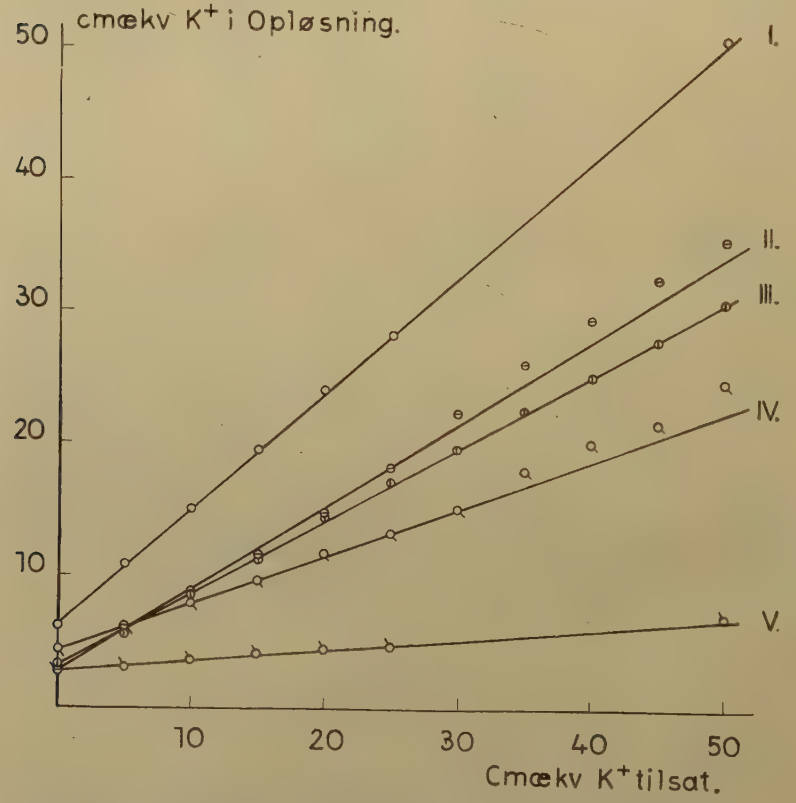

Fig. 15 b. Tilsætning af Kaliumsalt til Fortrængningsopløsningen.

finde, at der er følgende Sammenhæng mellem a i Lign. (57) og (58) og f i Lign. (47) og (48):

$$a = \frac{f}{2 - f} \tag{59}$$

og Ligningerne (47) og (48) kan da skrives saa simpelt som:

$$\frac{dT}{dy_1} = -a^2 \tag{60}$$

$$\frac{dT}{dy_2} = a^2 \frac{2}{f} \tag{61}$$

Ved Sammenligning af disse Udtryk for *Vageler*-Metodens Følsomhed med de tilsvarende ovenfor ses tydeligt, at Tilskudsmetoden vil være meget overlegen ved de smaa T_K-Værdier, idet $\frac{y_o}{x}$ i saa Fald kan gøres forholdsvis lille. Ved højt Kaliumindhold kan man derimod vente, at de to Metoder er mere jævnbyrdige, idet man til en vis Grad kan holde $y_o : x$ i Nærheden af 1 ved at forhøje x. Vi har altsaa opnaaet det, som var Maalet for Undersøgelserne, nemlig at finde en Metode, der bestemmer de smaa T_K-Værdier nøjagtigere end *Vageler*'s, uden at det har været nødvendigt at indføre en væsentlig større Usikkerhed ved Bestemmelserne af de høje T_K-Værdier.

Sammenligning med Vagelers Metode.

Da den her beskrevne Metode var beregnet til at skulde afløse den gamle paa *Vageler*'s Ligning baserede Metode, er der paa en lang Række Jorder foretaget en Sammenligning mellem de to Metoder, før Tilskudsmetoden bragtes til Anvendelse i større Stil.

Det var nemlig meget vigtigt at faa konstateret, i hvilket Forhold de to Fremgangsmaaders Resultater stod til hinanden, fordi der indtil 1938 var gennemført omkring 6000 Bestemmelser efter den gamle Metode. Deraf stammede en ret betydelig Del fra vigtige Markforsøg, saa hvis der ikke kunde konstateres en tilstrækkelig god Overensstemmelse mellem Resultaterne, maatte et stort Forsøgsmateriale kasseres.

Teoretisk set skulde de to Metoder give samme Resultat, idet de jo begge maatte formodes at give meget nær det hele Indhold af ombytteligt Kalium, derfor var det dog ikke helt udelukket, at der alligevel kunde findes en Forskel, grundet

paa, at de Forudsætninger, der var lagt til Grund for denne Formodning, var afledet af Permutitundersøgelserne og derfor muligvis ikke helt slog til for Jordprøvernes Vedkommende. En Omregning af de gamle Tal til Sammenligning med de nye vilde dog altid kunne udføres, blot der kunde konstateres en bestemt Sammenhæng mellem Resultaterne af de to Metoder.

Der udførtes derfor i 1937 en Række sammenlignende Bestemmelser omfattende ca. 100 forskellige Jordprøver. De anvendte Jordprøver udtoges tilfældigt blandt de til Laboratoriet indsendte, men dog saaledes, at de udtagne Prøver repræsenterede hele Landet bedst muligt m. H. t. varierende Jordtyper, Kaliumindhold m. m.

De analyseredes paa følgende Maade: Tre Prøver à 50 g (af Humusjorder dog kun 25 g) afvejedes. Til den første af dem tilsattes 50 ml 2 molær NaCl-Opløsning, til Nr. 2 sattes 50 ml 4 molær NaCl-Opløsning, og endelig sattes til den tredie 50 ml 2 molær Natriumkloridopløsning, som indeholdt en kendt Mængde Kaliumklorid, hvis Størrelse til en vis Grad afpassedes efter det forventede Kaliumindhold. Kolberne tilproppedes og stilledes hen i 24 Timer. I Løbet af de 24 Timer rystedes de op med Haanden 10—12 Gange.

Forsøg har vist, at forlænget Reaktionstid og Rystning i Maskine var unødvendig for de fleste Jorders Vedkommende. Dog maatte stærkt indtørrede svære Lerjorder henstaa i 48 Timer for at maksimal T_K-Værdi kunde opnaas. Rystning med Maskine straks efter Sammenblandingen i 1—4 Timer og Analysering samme Dag gav i mange Tilfælde for lave Resultater, men hvis Prøverne blot henstod 1 Døgn (svære Jorder 2 Døgn) og var rystet af og til med Haanden, var maskinel Rystning unødvendig, hvilket tyder paa, at en vis Udblødning af de i Reglen 70° tørrede Jordprøver var nødvendig, førend Ligevægt kunde opnaas.

Efter 24 Timer (resp. 48 Timer) filtreredes Opløsningen fra. Der afmaaltes 20 ml af Filtratet, og det udbyttede Kalium fældedes med Natriumkoboltinitrit. De i Tabellen givne T_K-Værdier er dog beregnet pr. 25 ml Filtrat (= 25 g Jord) og opgivet i cmmol, idet Resultaterne derved bliver numerisk lig med de af Laboratoriet ved praktiske Analyser opgivne Kaliumtal T_K, der betyder Indholdet af ombytteligt Kalium i mækv. pr. 2.5 kg Jord.

Af Prøverne Nr. 1 og 2 af samme Jord beregnedes T_K ved Hjælp af *Vageler*'s Ligning, der i dette Tilfælde faar Formen:

$$T_K = \frac{1.25\ y_2}{2 - \frac{y_2}{y_1}} \qquad (62)$$

og af Nr. 1 og 3 beregnedes den samme Størrelse ved lineær Ekstrapolation efter Lign. (53) for Tilskudsmetoden, i dette Tilfælde:

$$T_K = \frac{K}{\frac{y_3}{y_1} - 1} \qquad (63)$$

I disse Ligninger er y_1, y_2 og y_3 de fundne Analyseresultater i cmmol Kalium pr. 20 g Jord, medens K er den tilsatte Mængde Kaliumsalt; i cmmol pr. 25 g Jord.

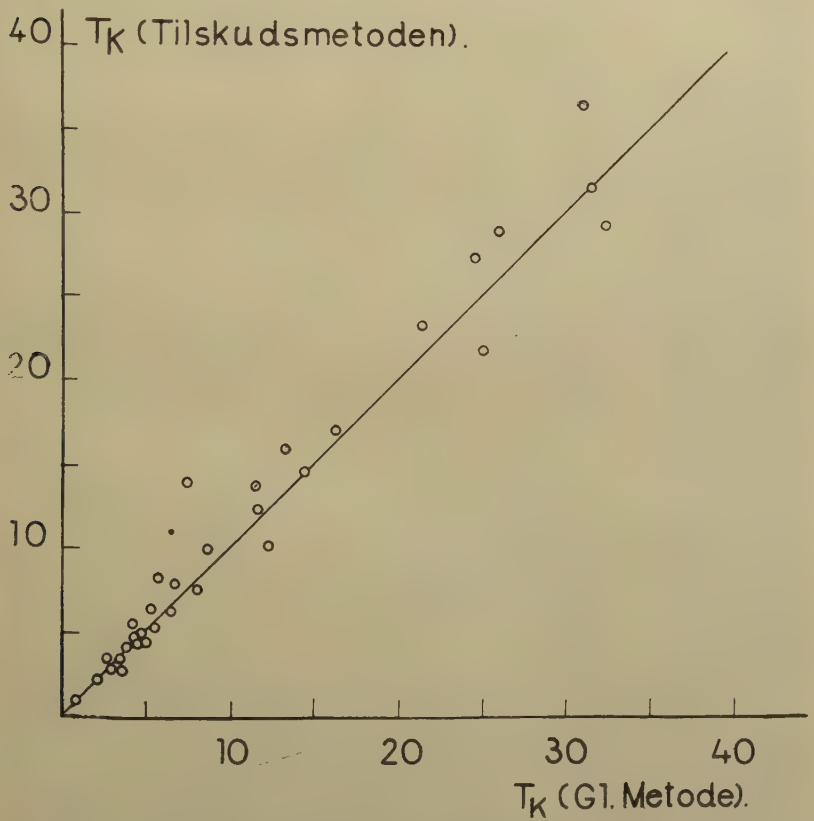

Fig. 17. Sammenligning mellem T_K bestemt efter Tilskudsmetoden og efter *Vageler*-Metoden.

Tabel 32. Sammenligning mellem T_K-Bestemmelser udført efter VAGELER-Metoden og efter Tilskudsmetoden.

Jord Nr.	Type	Centimilliækv. Kalium fortrængt pr. 20 g af: 2n NaCl	4n NaCl	2n NaCl+K	Tilskud KCl cmækv.	T_K efter Tilskud	T_K efter Vageler	a
646	Sandmuld	0.48	0.58	3.99	5	0.9	0.9	1.42
494	»	1.31	1.50	5.25	»	2.1	2.2	1.27
485	Humus-Sand	1.45	1.93	4.99	»	2.6	3.6	1.41
1354	Let Sandm.	1.75	2.02	5.83	»	2.7	3.0	1.22
26	Lermuld	1.41	1.72	4.04	»	3.4	2.8	1.91
481	Sandmuld	2.35	2.56	6.53	»	3.5	3.5	1.20
560	Lermuld	1.62	2.13	4.12	»	4.0	3.9	2.00
27	Humus-Sand	2.11	2.67	5.30	»	4.2	4.5	1.57
39	Let Lermuld	2.27	2.90	5.61	»	4.3	5.0	1.50
1208	»	2.89	3.31	6.66	»	4.8	4.8	1.33
14	Lermuld	2.18	2.98	4.73	»	5.2	5.7	1.91
1898	Dyndet Sand	2.08	2.65	4.47	»	5.4	4.3	2.09
2	Lermuld	3.24	3.99	6.56	»	6.1	6.5	1.60
630	Let Sandm.	4.15	4.19	8.21	»	6.3	5.3	1.22
484	Humus-Sand	3.38	4.16	9.67	10	6.7	6.8	1.59
479	Lermuld	3.41	4.61	6.29	5	7.4	8.0	1.74
1205	Dyndjord	1.61	2.38	4.09	10	8.1	5.7	4.02
107	Lermuld	4.02	5.08	6.57	5	9.9	8.6	1.96
495	Humus-Sand	4.57	6.23	10.28	10	10.0	12.2	1.75
480	Sandmuld	7.32	8.18	14.83	10	12.2	11.6	1.33
2085	Lermuld	5.31	6.76	10.17	»	13.7	11.5	2.06
28	Dyndjord	4.14	4.87	7.90	»	13.8	7.4	2.66
105	Lermuld	6.82	8.62	12.70	»	14.5	14.3	1.70
629	Sandmuld	9.16	9.86	15.90	»	14.8	13.3	1.29
I 14	Isl. Myrjord	8.36	10.16	14.52	»	17.0	16.2	2.03
1	Lermuld	12.22	14.82	18.82	»	23.2	23.7	1.52
I 34	Isl. Myrjord	14.52	17.22	21.20	»	27.2	26.4	1.87
2092	Lermuld	14.09	17.26	20.21	»	28.8	27.8	1.63
I 33	Isl. Myrjord	16.18	20.00	23.40	»	29.2	32.1	1.78
I 32	»	16.42	19.88	23.00	»	31.2	31.5	1.90
410	Marsk	8.52	12.65	11.42	»	36.7	30.7	3.45

I Tabel 32 findes Resultaterne af en Del af disse Bestemmelser. De fundne Resultater sammenlignes bedst ved at se paa Fig. 17, hvor T_K efter Tilskudsmetoden er opført som Funktion af T_K efter *Vageler*. Naar der ses bort fra et Par Dyndjorder, der har givet betydeligt mere efter Kaliumtilskud end efter *Vageler*, synes der at være god Overensstemmelse

mellem Tallene. Den fundne Spredning paa begge Sider af Identitetslinien er ikke større end den, Analysefejlene maa formodes at give, især da en eventuel Fejl paa den for de to Metoder fælles Prøve (y_1) paavirker de to Resultater i modsat Retning.

Der synes altsaa intet at være i Vejen for en direkte Sammenligning af T_K-Værdier opnaaet ved Hjælp af de to Metoder.

Sammenligning med fuldstændig Udludning.

I Tabel 33 findes endelig nogle Analyser til Sammenligning mellem T_K-Værdier bestemt ved Kaliumtilsætning med de tilsvarende Værdier, som opnaaedes ved en fuldstændig Udvaskning af det ombyttelige Kalium enten med 1 molær Ammoniumacetatopløsning eller med 2 molær Opløsning af Natriumklorid. Udludningen blev foretaget saaledes:

100 g Jord rystedes op med 100 ml Ammoniumacetatopløsning og henstod i 24 Timer. Saa bragtes det hele over paa et plant Filter i en 15 cm Büchnertragt, og der vaskedes med mere Ammoniumacetatopløsning, som tilsattes i Portioner à 50 mol, indtil Filtratet fyldte 1 Liter. En passende Portion af Filtratet inddampedes paa Vandbad til nogle faa Draaber, hvorpaa de sidste Rester af NH_3 fjernedes ved Tilsætning af 5 ml 2n Natriumhydroxyd, som inddampedes til Tørhed. Sluttelig fjernedes Humusstofferne ved Inddampninger med Salpetersyre og Saltsyre. Efter at Inddampningsresten var omdannet til Klorid, opløstes den i 10 ml Vand, og Kaliumindholdet bestemtes ved Fældning med Koboltinitrit. Ved Natriumkloridudludningerne var det nødvendigt at nøjes med en Inddampning af Filtraterne til halvt Rumfang, hvorefter der fældedes direkte uden Fjernelse af Humusstoffer.

I en Del af Tilfældene er der desuden udført *Vageler*-Bestemmelser, som ogsaa findes i Tabellen.

De fundne T_K-Værdier viser gennemgaaende god Overensstemmelse. Det synes, som om Udludningen giver en Ubetydelighed mere end Ekstrapolationsmetoderne, men Eksempler paa det modsatte gives dog ogsaa. Naar de ved Udludning fundne T_K-Værdier er lidt højere end Tilskudsmetodens, skyldes det sikkert de lige omtalte Fejlmuligheder (Ekstrapolationsliniens Krumning, Reaktionsgrad), men Differencerne er dog ikke saa store, at de har praktisk Betydning. Aarsagen til *Vageler*-Metodens Afvigelser er allerede omtalt.

Det samlede Resultat af de her omtalte Undersøgelser bliver derfor, at de systematiske Fejl ved Bestemmelsen af T_K

Tabel 33. Sammenligning mellem forskellige Metoder til Bestemmelse af T_K.

Jord Nr.	Type.	T_K bestemt ved: Udludning med 1 n NH_4-acetat	Tilskud af Kaliumklorid	Vagelers Metode.
18897	Sandmuld	1.9	1.7	
5999	Let Lermuld	4.2	3.2	3.5
18825	Svær »	4.3	3.5	
14476	Lermuld	4.8	5.2	
6000	do.	5.8	5.7	5.2
13546	Sandmuld	7.0	6.7	
18781	Tørvejord	8.0	8.4	
18341	Sandmuld	9.4	8.9	
5982	Svær Lermuld	9.6	8.7	
12422	Humus-Sand	11.0	11.0	
18742	do.	16.0	15.2	
		2 n Natrium-klorid.		
28109	Sandmuld	4.6	4.9	4.6
27613	Humusjord	5.0	6.3	4.9
27436	Sandmuld	5.4	5.8	6.0
28178	Lermuld	6.8	6.3	6.8
28180	Lermuld	7.1	7.0	6.5
27813	Let Lermuld	7.8	7.3	7.2
27812	Lermuld	9.1	8.3	8.4
25534	Humus-Sand	10.9	9.3	8.7
27181	Svær Lermuld	11.2	9.6	9.9
27493	Sandmuld	11.9	11.0	11.2

ved Hjælp af Kaliumsalttilskud ikke er af en saadan Størrelse, at de er en Hindring for Metodens Anvendelse i Praksis. De største Fejl hidrører fra selve den analytiske Bestemmelse af de smaa Mængder Kalium, det her drejer sig om. Her betyder Tilskudsmetoden dog en betydelig Forbedring, idet den som nævnt udelukker visse Fejl helt (Faktor- og Fortyndingsfejl m. v.) og formindsker andre Fejls Indflydelse paa T_K-Beregningen.

Metoden anvendes nu ved Serieanalyser af de til Statens Planteavls-Laboratorium indsendte Jordprøver fra praktiske Landbrug og fra de lokale samt Statens Gødningsforsøg. Der er indtil 1. Jan. 1941 udført ca. 25,000 T_K-Bestemmelser efter den, og de Erfaringer, der er gjort m. H. t. dens Anvendelse i Praksis, har været fuldt tilfredsstillende. At der

i Forhold til den før anvendte Metode nu arbejdes betydeligt sikrere fremgaar af en Undersøgelse af Forskellen i Analyseresultatet ved Dobbeltbestemmelser efter den gamle Metode og efter Tilskudsmetoden. Der udvalgtes mellem de i Laboratoriet udførte Kontrolbestemmelser ca. 300 efter hver Metode, og Forskellen mellem første og anden Bestemmelse i Procent af deres Gennemsnit fordelte sig i pCt. af alle Bestemmelser saaledes:

Forskel i pCt.:		0—5	5—10	10—20	over 20
$T_K \leq 4.0$:	Vagelermet.:	11	19	21	39
	Tilskudsmet.:	29	30	30	11
$T_K > 4.0$:	Vagelermet.:	32	21	25	24
	Tilskudsmet.:	38	30	26	6

Det ses, at Antallet af store Afvigelser er gaaet stærkt tilbage i begge Grupper. De, som er tilbage i Gruppen over 20 pCt. ved T_K under 4, er desuden saa godt som alle Analyser med meget lave Tal, saaledes at den absolutte Fejl i Virkeligheden ikke er særlig stor.

C. Jordens Bindingsevne overfor Kaliumionerne.

Definition.

Af Fig. 15b fremgik det, at de forskellige Jordtyper reagerer forskelligt overfor Tilsætning af Kaliumsalt til Natriumkloridopløsningen, idet den procentiske Fordeling af det tilsatte Kalium mellem Jord og Opløsning varierer. F. Eks. fandtes det tilsatte Kalium fordelt med 13 pCt. paa Jorden og 87 pCt. i Opløsningen ved Brug af Jord Nr. 6970, der er en let Sandjord, medens der ved den svære Lerjord Nr. 304 fandtes 65 paa Jorden og 35 pCt. i Opløsningen.

Ved samme T_K-Værdi for de to Jorder vilde en given Saltopløsning altsaa kunne fortrænge mere Kalium fra Jord Nr. 6970 end fra Jord Nr. 304, og det er denne Forskel man udtrykker ved at sige, at Jord Nr. 304 har en større Bindingsevne overfor Kaliumionerne end Jord Nr. 6970.

Bindingsevnen refererer sig altsaa kun til Optagelsen eller Afgivelsen af ombyttelige Kationer og maa saaledes ikke forveksles med den Evne, visse Jorder tilsyneladende har til at faa ombyttelige Kationer til at gaa over i ikke ombyttelig Tilstand, et Fænomen, som skal omtales senere.

Bindingsevnens Størrelse.

Forskellen i Bindingsevne skyldes naturligvis først og fremmest, at Jorderne har et meget forskelligt Indhold af ionbyttende Materiale og desuden dette Materiales forskellige Karakter. Den Indflydelse, Forandringer i Mængden af ionbyttende Materiale har paa Jordens Evne til at holde fast paa Indholdet af ombyttelige Kaliumioner, kan afledes af Permutitundersøgelserne.

For Natriumpermutit fandtes, at en lille Mængde Kaliumioner (T_K) vil fordele sig mellem Permutit og Opløsning i Overensstemmelse med Ligningen:

$$\frac{T_K}{|[K^+]|} = k_{K:Na} \frac{T_{Na}}{|[Na^+]|} + 1 \qquad (64)$$

Ligningens højre Side giver altsaa det Tal, hvormed den udbyttede Mængde Kalium skal multipliceres for at faa T_K. Dette Tal er den reciprokke Hældningskoefficient til Linien, der udtrykker Forholdet mellem tilsat Kaliumsalt og Kalium i Opløsningen f. Eks. paa Fig. 16. Det er i Ligning (52) kaldt a og vil i rent Vand uden Permutit have Størrelsen 1. Ved at sætte $a = 1 + b$ faas af Ligningen:

$$\frac{T_K}{|[K^+]|} = 1 + b \qquad (65)$$

idet y_o er $= |[K^+]|$. Ved at sammenligne Ligningerne (64) og (65) ses, at b vil være bestemt af $k_{K:Na}$, T_{Na} og $|[Na^+]|$, saaledes at b vokser ligefrem proportionalt med T_{Na}, altsaa med Permutit- eller Jordmængden samt Mængden af ionbyttende Stof pr. Vægtenhed (Totalkapaciteten). Derimod vil b være omvendt proportional med $|[Na^+]|$, d. v. s. den Mængde Natriumklorid, der er anvendt til Fortrængningen. Dette gælder naturligvis altsammen kun, hvor T_K er lille i Sammenligning med T_{Na} og $|[Na^+]|$.

Er det derimod en Ca-Permutit, der indeholder lidt Kalium, og der anvendes Kalciumklorid til Fortrængningen, faar man følgende Massevirkningsligning:

$$\frac{n_K}{n_{Ca^{\frac{1}{2}}}} = k_{K:Ca} \frac{[K^+]}{[Ca^{++}]^{\frac{1}{2}}} \qquad (66)$$

og heraf kan udledes, at Forholdet mellem Permutittens totale Kaliumindhold og det, der fortrænges, bliver bestemt ved Ligningen:

$$\frac{T_K}{[K^+]} = \frac{k_{K:Ca}}{v} \frac{T_{Ca}}{[Ca^{++}]^{\frac{1}{2}}} + 1 \qquad (67)$$

idet n_{Ca} er meget nær 1 og n_K praktisk talt = (K) : (Ca). v er Opløsningens Volumen i Liter.

b bliver i dette Tilfælde stadig ligefrem proportional med Mængden af Permutit (T_{Ca}), men bliver ved Fortrængning med divalente Kationer omvendt proportional med Kvadratroden af de fortrængende Ioners Koncentration.

At dette virkelig er Tilfældet ses af de to følgende Tabeller. Ved de Forsøg, hvis Resultater findes i den første, er 0.1 g K-Permutit med 0.204 mækv. K blandet med forskellige Mængder Na-Permutit, overhældt med dest. Vand og indtørret 3 Gange for at faa Kaliumionerne fordelt over hele Permutitmængden. Derefter er det forsøgt at fortrænge dem fra Permutitten med 50 ml NaCl-Opløsning af varierende Koncentrationer. Af de fortrængte Mængder er a og b beregnet.

Til Forsøgene i den næste Tabel er anvendt stigende Mængder af Ca-Permutit og $CaCl_2$-Opløsning, men her er Kaliumionerne tilsat sammen med Opløsningen (ialt 0.25 mækv.). Der er saaledes i disse Forsøg udelukkende sket en Indbytning af Kalium, medens der ved Forsøgene med Na-Permutit var Tale om en Udbytning. Af de to sidste Kolonner i hver af Tabellerne ses det, at i begge Tilfælde stemmer de fundne b-Værdier udmærket med Ligningerne.

Tabel 34. Permutitmængdens og Saltkoncentrationens Indflydelse paa b-Værdien.

Na-Permutit G (1.98 mækv/g, 0.204 mækv. K)

g Na-Permutit	[NaCl]	cmækv. K fortrængt	a	b fundet	b beregnet
1	1.0 mol.	11.62	1.76	0.76	0.75
2	»	7.88	2.50	1.50	1.50
3	»	6.38	3.20	2.20	2.25
4	»	5.06	4.03	3.03	3.00
2	0.5 »	5.10	4.00	3.00	3.00
2	2.0 »	11.72	1.74	0.74	0.75
2	4.0 »	14.87	1.37	0.37	0.38

Ved Analyser af Jord har vi ganske vist med en Ionbytter at gøre, der hovedsagelig er besat med Kalciumioner, men naar den behandles med en forholdsvis stærk Opløsning af et Salt

Tabel 35. b-Værdiens Forhold overfor divalente Kationer
Ca-Permutit G (1.76 mækv/g). 0.25 mækv. KCl tilsat.

g Permutit	$[CaCl_2]$	ml Opløsning	cmækv K fortrængt	a	b fundet	b beregnet
1.5	1.0 mol.	50	14.82	1.69	0.69	0.70
3.0	1.0 »	»	10.33	2.42	1.42	1.39
4.5	1.0 »	»	8.00	3.13	2.13	2.09
1.5	0.5	»	12.52	2.00	1.00	0.98
1.5	0.25	»	10.55	2.37	1.37	1.39
3.0	0.5	100	12.56	1.99	0.99	0.98
3.0	0.333	150	14.10	1.77	0.77	0.80

med en monovalent Kation, f. Eks. NaCl, vil Hovedparten af Kalciumionerne fortrænges, og Jorden vil derfor opføre sig, som om den var en Ionbytter besat med Natriumioner, altsaa vil b være proportional med Jordens Mængde og Indhold af ombyttelige Kationer, men omvendt proportional med Fortrængningsopløsningens Indhold af Kationer. Der gives et Eksempel herpaa i Tabel 36. Det drejer sig her om en let Lermuld fra Askov (Nr. 2439). Den er behandlet med 50 ml NaCl-Opløsning, dels uden og dels med Tilsætning af Kaliumklorid (0.125 mækv.). Af Forskellen mellem de to Resultater er a og b beregnet. Det ses, at b bevæger sig som ventet med Jordmængde og Saltkoncentration. I Tabellens sidste Kolonne er endelig opført den beregnede T_K-Værdi, der viser sig at være upaavirket af Forandringerne.

Vi kan derfor slutte, at b-Værdien maa være et Udtryk dels for den samlede Mængde af ombyttelige Ioner paa Jorden, altsaa dens Totalkapacitet, dels for Ombytningskonstanten

Tabel 36. Jordmængdens og Saltkoncentrationens Indflydelse paa b-Værdien.
Lerjord behandlet med NaCl-Opløsninger.

g Jord	[NaCl]	cmækv. K fortrængt uden K-Tils.	cmækv. K fortrængt med 0.125 mækv. K	b	T_K (25 g Jord.)
50	1.0	4.53	10.95	0.98	4.4
50	2.0	5.56	13.96	0.49	4.1
50	3.0	6.41	15.59	0.36	4.4
50	4.0	6.98	17.01	0.25	4.3
25	1.0	2.91	11.26	0.50	4.3
12.5	1.0	1.67	11.63	0.26	4.2

$k_{K:Na}$'s Maksimalværdi for den paagældende Jord som Ionbytter.

Hvis denne k-Værdi var ens for alle Jorder, hvad man dog allerede paa Forhaand maa anse for usandsynligt, da Jorden som Ionbytter betragtet, maa være meget inhomogen, vilde dens b-Værdi alene være bestemt ved den paagældende Jords S-Værdi ved Brug af samme Mængde Natriumklorid ved Fortrængningen. S-Værdien (*Hissink*'s Betegnelse for den totale Mængde ombyttelige Kationer undtagen Brintionerne eller det, som *Møller* benævner Jordens »Flade«) vilde da være et Multiplum af b-Værdien.

Naar man betragter »normale« Jorder, altsaa saadanne, hvis Humusindhold ikke overstiger 3—4 pCt., er der i Virkeligheden en ret god Sammenhæng mellem Jordens S-Værdi og b-Værdien bestemt ved Kaliumtilsætningen. Dette ses af Tabel 37 og Fig. 18, hvor der findes en saadan Sammenligning mellem b, bestemt ved Behandling af 50 g Jord med 50 ml 2 molær NaCl-Opløsning, og S, bestemt i samme Vægtmængde Jord ved Udludning med Ammoniumkloridopløsning efter den paa Side 75 omtalte Metode (se (24)).

Tabel 37. Sammenligning mellem Bindingsevne og Totalkapacitet.

Jord Nr.	Bindingstal (B).	S-Værdi mækv. pr. 50 g.	Jord Nr.	Bindingstal	S-Værdi.
6080	1.0	1.2	14468	6.8	5.1
19986	1.9	2.1	22282	7.0	4.1
22244	2.0	2.3	14444	7.1	4.6
14442	2.9	3.0	—71	7.2	5.2
6089	3.0	3.2	21020	7.7	6.4
14459	3.1	3.0	14434	8.3	6.1
—73	3.6	3.7	6088	9.0	6.0
—72	3.9	3.7	14445	9.3	5.8
—46	4.1	3.6	6082	9.8	5.2
19542	4.2	3.5	14461	9.9	7.5
21035	4.7	3.0	—47	10.6	8.0
14436	5.1	4.1	—45	10.7	8.4
6081	5.4	3.6	6090	10.8	9.2
14469	5.7	4.4	14440	11.6	7.8
—38	5.7	4.6	—63	12.1	10.9
—41	6.2	5.2	6090	13.0	9.1
6083	6.4	3.7	14449	14.3	9.0
—86	6.5	5.6	—60	18.6	12.9

I Almindelighed vil man finde, at S for Sandjorderne er omkring 10 Gange b-Værdien. Dette vil efter Formlen (64) svare til en $k_{K:Na}$-Værdi beliggende i Nærheden af 10. For de typiske Lerjorder er k noget større, i Reglen 14—15. Dette kommer sikkert af, at i Sandjorderne med den forholdsvis lille

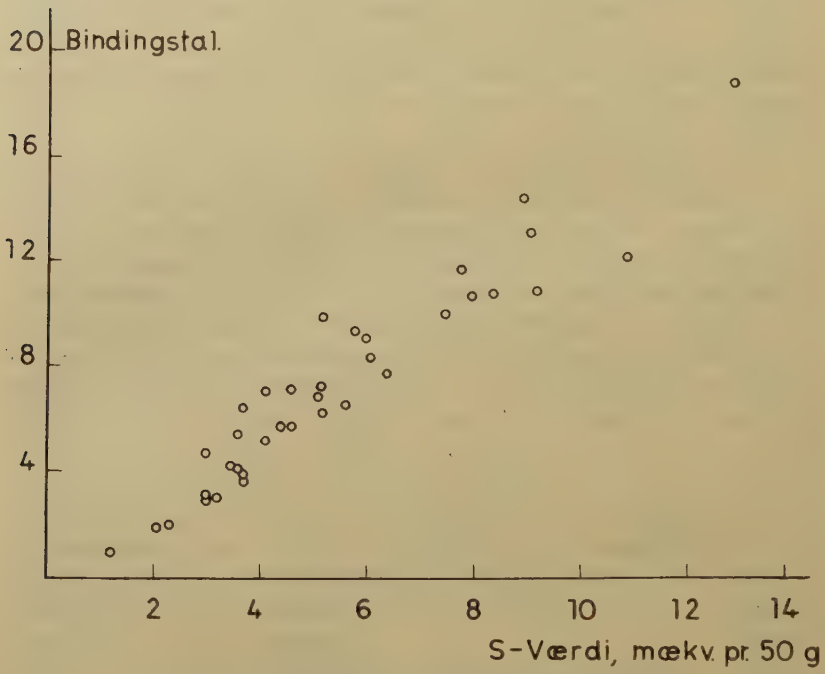

Fig. 18. Sammenligning mellem B-Værdi og S-Værdi.

S-Værdi, skyldes Ionbytningsevnen fortrinsvis Humusstoffer, i Lerjorderne er de uorganiske Kolloider i Overvægt. For de udprægede Mosejorder, der praktisk talt ikke indeholder Lerkolloider, finder man nemlig som oftest meget lave b-Værdier i Forhold til S-Værdien. En Bestemmelse af b for en saadan udpræget Mosejord fra Aunsøgaard gav f. Eks. b = 0.61, men S var 41 mækv., pr. g, saa den beregnede k-Værdi bliver kun 1.5. Humuskolloiderne synes altsaa ikke ved Ionbytningen at gøre saa stor Forskel paa de forskellige Ioner som Lerkolloiderne. For stor Vægt maa man dog ikke lægge paa denne k-Værdi, idet Humuskolloidernes Forhold som Ionbyttere ikke synes at være slet saa simpelt som Lerkolloiderne, men det er

p. Gr. af Humusstoffernes udprægede Evne til at peptiseres, naar de befries for divalente Kationer, meget vanskeligt at skaffe sig virkeligt paalidelige Oplysninger herom.

Eksempler paa større k-Værdier end normalt er sjældne. Der findes dog hist og her nogle Ler- eller Dyndjorder, som er karakteriseret ved en meget stor Bindingsevne overfor Kaliumioner. Dette er f. Eks. Tilfældet med den i Tabel 31 b opførte Jord fra Rode Mk. Til Trods for, at den kun havde ialt 40 mækv. ombyttelige Kationer paa 50 g, hvilket ganske vist er et højt Tal for en Lerjord, var b omkring 11, hvilket svarer til en $k_{K:Na}$ paa 28. Dette svarer i Størrelsesorden til den højeste k-Værdi, som findes for Natrolith, hvilket kunde tyde paa, at man her staar overfor Lerkolloider af nogenlunde samme Natur.

Bindingstallet.

Denne b-Værdi er altsaa til en vis Grad et Maal for Jordens samlede Virkning overfor Kaliumionerne. Naar man fortrænger med 50 ml 2 molær Opløsning til 50 g Jord, hvilket i Praksis har vist sig mest passende, vil dens Størrelse variere fra 0 til 1 eller derover. At b overstiger 1 forekommer dog ikke saa ofte, vel næppe mere end i 5—10 pCt. af de analyserede Jorder. Dens Variation ses f. Eks. af Tabel 32, idet a i sidste Kolonne jo er lig $1 + b$.

Skal man benytte denne Størrelse i Praksis, vil det dog være bekvemmere at operere med Tal, der ligger mellem 0 og 10, og vi vil derfor som Maal for Jordens Bindingsevne overfor Kaliumioner anvende Størrelsen 10 b i Stedet for b. Dette Tal skal her benævnes **Bindingstallet** og gives Symbolet B. Da $k_{K:Na}$ for almindelige Sandjorder som Regel ligger i Nærheden af 10, vil B tillige ofte med god Tilnærmelse være et Maal for Jordens S-Værdi maalt i Milliækvivalenter pr. 50 g Jord. For Lerjorderne vil Bindingstallet analogt svare til S-Værdien for omkring 70 g Jord.

Bindingstallet B vil i de almindeligste Jordtyper have Størrelsen:

Sandjorder	2— 4
Lette Lerjorder	4— 6
Middelsvære do.	6—10
Svære do.	over 10

For Humusjordernes Vedkommende er det svært at angive Normer, idet B for disse er uhyre svingende, især som Følge af de store Svingninger i Humusindholdet.

Da S-Værdien stiger ved Kalkning af Jorden, maa man ogsaa vente, at B stiger herved. Dette er ogsaa Tilfældet, hvilket følgende B-Værdier, som fandtes ved Kaliumbestemmelser i Jorder fra et Forsøg med stigende Kalkmængder paa Lerjord ved Rønhave viser. Kalken udbragtes i 1932, og Jordprøverne udtoges i 1935. Der fandtes for de forskellige Forsøgsled følgende gennemsnitlige B-Værdier:

Tons $CaCO_3$ pr. ha:	0	2	4	8	16	32
B :	4.5	5.2	5.4	5.6	5.9	6.1
T_K :	6.6	6.6	7.0	6.7	6.6	6.1

Derimod var T_K tilsyneladende ikke paavirket af Kalktilførslen.

D. T_K-Bestemmelsens Anvendelse i Praksis.

Bestemmelse og Anvendelse af Kaliumtallet T_K.

Det, som i det foregaaende er skrevet om Tilskudsmetoden som Grundlag for Bestemmelsen af T_K, kan nu resumeres i følgende Forslag til Metodens Anvendelse i Laboratoriet:

2×50 g Tørjord (lufttørret eller tørret ved 65—70 °), der er sigtet gennem en 2 mm-Sigte, afvejes og bringes over i hver sin Kolbe. Til Prøve Nr. 1 sættes 50 ml 2 molær NaCl-Opløsning. (Den anvendte Natriumklorid maa være fuldstændig kaliumfri, hvilket maa kontrolleres, da selv »pro analyse«-Præparater (f. Eks. *Merck's*) ofte indeholder smaa Mængder Kalium, der dog bliver forholdsvis store i Sammenligning med dem, der findes i Jorden). Til Prøve 2 sættes 50 ml 2 molær Opløsning af NaCl, som indeholder 0.2 mækv. Kaliumklorid pr. 50 ml. Denne Kaliummængde vil være passende for de fleste danske Agerjorder; til Jorder med højt Kaliumindhold eller stor Bindingsevne skal man som omtalt bruge en mere kaliumholdig Opløsning.

Kolberne tilproppes, rystes kraftigt med Haanden og henstilles. Af og til rystes de atter op (ialt 5 Gange) og staar derefter Natten over. Næste Dag rystes de atter 5 Gange med passende Mellemrum og efter ialt 24 Timers Reaktion filtreres, idet Kolbens Indhold hældes ud i en Glastragt forsynet med et almindeligt Filter (f. Eks. *Munktell* Nr. 8, 15 cm). De første Par ml lader man løbe tilbage i Kolben. Af det klare Filtrat, der opsamles i en passende Kolbe eller et stort Reagensglas, afpipetteres 10 eller 20 ml, som fældes med Koboltinitrit. Det gule Bundfald isoleres næste Dag og titreres med Permanganat som beskrevet Side 134.

Er der tilsat 0.2 mækv. KCl til Prøve 2 og forbrugt y_0 og y_{10} ml Permanganat til Titrering af de to Prøver bliver Resultatet:

$$T_K = \frac{10}{\frac{y_0}{y_{10}} \div 1} \qquad (68)$$

Ved Humusjorder eller andre stærkt vandsugende Jorder kan det være nødvendigt at anvende 25 g Jord eller mindre i Stedet for de anførte 50. Ved Anvendelse af 25 g i Stedet for 50 maa T_K beregnet efter Formlen (68) naturligvis fordobles.

Det fundne Tal, T_K, er Mængden af ombytteligt Kalium i Jorden angivet i Milliækvivalenter pr. 2.5 kg Jord (ca. en Milliontedel af Pløjelaget paa en ha). Det benævnes i almindelig Praksis Jordens »Kaliumtal« (sml. Reaktionstal, Fosforsyretal o. s. v.).

Dets Værdi som Vejledning for Praksis vil naturligvis i første Række bero paa, hvorvidt der er Sammenhæng mellem de i Laboratoriet fundne Kaliumtal og det Merudbytte, som Jorden giver, naar der gives Tilskud af Kaliumgødning til een eller anden Afgrøde.

For at faa et Erfaringsmateriale at bygge denne Vejledning paa er der hvert Aar siden 1934 udført et stort Antal Bestemmelser af T_K i Jordprøver fra Forsøg med Kaligødning, og man har sammenlignet T_K og Merudbytte for forskellige Slags Afgrøder. En foreløbig Beretning herom er allerede udsendt i 1937 (8). Der fandtes da, trods det forholdsvis ringe Antal Forsøg, en forbavsende god Sammenhæng mellem Analyser og Forsøg, og de gode Erfaringer er siden yderligere stadfæstede gennem 5—600 nye Forsøg i hvert af de følgende Aar.

Denne ikke mindst vigtige Side af Arbejdet med at tillempe Kaliumbestemmelserne til Brug for Vejledning til rigtig Anvendelse af Kaligødning falder dog udenfor Rammerne af dette Arbejde. Der maa henvises til Beretningen (8) og til de Beretninger, som nødvendigvis maa følge efter den, idet de T_K-Værdier, som iflg. Forsøgene maa anses for tilstrækkelige for de forskellige Afgrøder, naturligvis maa føres à jour, efterhaanden som tilstrækkeligt mange Forsøg foreligger.

Jordens Bindingsevne og dens Indflydelse paa Tilgængeligheden.

Af de to Enkeltresultater ved Bestemmelsen af T_K kan som anført ogsaa beregnes et »Bindingstal«, der er et Udtryk for

Jordens Evne til at fastholde de ombyttelige Kaliumioner. Spørgsmaalet bliver nu, om denne Bindingsevne har nogen Indflydelse paa Planternes Udnyttelse af det ombyttelige Kalium, idet man naturligvis paa Forhaand vil vente, at en given Mængde ombytteligt Kalium vil udnyttes daarligere, naar Bindingsevnen er stor, end naar den er lille, thi som allerede nævnt i Indledningen, maa man betragte Jorden og Planterne som Konkurrenter, naar det gælder Fordelingen af Næringsstofferne.

En lignende Konstant som B har vi i *Vageler*-Ligningens q, men denne sidste Konstant er foruden af Jordens Bindingsevne ogsaa afhængig af T_K, idet den falder med stigende T_K og omvendt. Dette er uheldigt, idet man derved berøves Muligheden for at sammenligne Bindingsevnen for to forskellige Jorder, med mindre de tilfældigvis har samme T_K-Værdi. Desuden ændrer en given Jord q-Værdi sig, saa snart dens Kaliumtilstand ændres. Bindingsevnen er, som vi saa, afhængig af Jordens Kolloidmængde og dennes Art samt Bytningskonstanterne for dens forskellige Kationer overfor Kalium. Da de nævnte Faktorer ikke, i hvert Fald indenfor rimelige Grænser, er paavirket af, om der er lidt eller meget ombytteligt Kalium i Jorden, vil det derfor ogsaa være bedst at bruge et Maal for Bindingsevnen, som er karakteristisk for Jorden og ikke afhængig af, om der eventuelt tilføres et Par Sække Kaligødning. B tilfredsstiller denne Fordring, men q gør det ikke.

For at kunne beregne, hvor meget af det ombyttelige Kalium, der kunde tænkes at være til Raadighed for en enkelt Afgrøde i dennes Vækstperiode, gik *Vageler* ud fra, at Afgrøden ved Kuldioxydudskillelse fra Rødderne producerede en vis Mængde Brintioner, og ved at indsætte denne i Hyperbelligningen, kunde han simpelthen beregne, hvor mange Kaliumioner, Planterne var i Stand til at skaffe sig ved Hjælp af Brintionproduktionen.

Tænker vi os, at en Roeafgrøde producerer f. Eks. 25 Kiloækvivalenter Brintioner pr. ha i Løbet af Vækstperioden faas:

$$Kt = \frac{25\ T_K}{25 + q_H T_K} \qquad (69)$$

Kt er da Mængden af Kalium, der er til Raadighed for Roeafgrøden, maalt i Kiloækvivalenter pr. ha. Konstanten q_H fik man ved at halvere den i Laboratoriet ved Fortrængning med Ammonium fundne q_{NH_4}. Ved Overgangen til Fortrængning med Natriumklorid herhjemme sattes q_H lig med $0.1 q_{Na}$.

Da q-Værdierne ofte var ret høje i Sammenligning med 25 og T_K, fik q i Reglen en større Indflydelse paa Mængden af det til Raadighed staaende Kalium end T_K. Ved q-Værdier paa 100 eller derover, hvilket ikke forekommer saa sjældent, bliver T_K endog paa det nærmeste en ligegyldig Størrelse.

Det vil være unyttigt at komme ind paa en nærmere Omtale af denne Fremgangsmaade til Vurdering af Betydningen af Jordens Bindingsevne for Udnyttelsen af det ombyttelige Kalium. Det maa dog anføres, at den Beregning af, hvor mange Brintioner, der skal indsættes i Ligningen, før den kan anvendes, maa blive meget løs. Man kan naturligvis forsøge at bestemme, hvor stor Kuldioxydproduktionen i Jorden er, men alene Beregningen af, hvor mange Brintioner, der vil dannes af denne Mængde Kuldioxyd, vil være saa godt som umulig. *Bondorff* har i (7) diskuteret Problemet og fandt, at det rigtige Tal ligger et Sted mellem 3 og 60 Kiloækvivalenter pr. ha, og dette synes at være det nærmeste, vi med vor nuværende Viden kan komme til det.

Vageler og især *Alten,* der først og fremmest har forsøgt at praktisere *Vageler*'s Teorier, har da ogsaa Gang paa Gang set sig tvunget til at ændre den i Lign. (69) benyttede Mængde Brintioner for at faa tilforladelige Kt-Værdier. *Vageler* begyndte i 1930 (45) med 6 Kækv. og *Alten* har i de senere Aar anvendt 50—100, foruden at han har ændret Formlen for Kt-Beregningen, saaledes at q fik mindre Indflydelse paa Resultatet i Forhold til T_K.

Ved Benyttelsen af *Vageler*'s Metode her i Landet blev det ogsaa hurtig klart, at denne Kt-Beregning ikke var brugbar. Trods en Ændring i Beregningsformlen, foreslaaet af *Bondorff* (7), der gav betydeligt mere sandsynlige Resultater, maatte Forsøgene paa at tage Jordens Bindingsevne med i Beregningerne ved Bedømmelsen af T_K paa det af *Vageler* givne Grundlag opgives, da Overensstemmelsen mellem Kt og Markforsøgenes Resultater udeblev.

Derimod var der som nævnt en saa fortræffelig Overensstemmelse mellem den rene T_K-Værdi og Markforsøgene, at det heraf kunde skønnes, at Mængden af det ombyttelige Kalium alene maatte spille den overvejende Rolle for Planternes Forsyning, medens den eventuelle Indflydelse som Bindingsevnen kunde have, maatte være mindre væsentlig i Forhold til Indflydelsen af T_K.

Det besluttedes derfor indtil videre kun at bestemme T_K

og lade q (eller senere B) ude af Betragtning. Dermed er Tanken om eventuelt ogsaa at finde en Sammenhæng mellem Planternes Kaliumbehov og Bindingstallet dog ikke opgivet. Tværtimod har det udvidede Kendskab til Ionbytningsprocesserne i Forbindelse med visse Iagttagelser i Marken i høj Grad forbedret Mulighederne for at naa videre paa dette Omraade. Da det drejer sig om en mindre tydelig Virkning, der tilsløres stærkt af de ret betydelige Fejl, som Merudbyttebestemmelsen i Markforsøget uundgaaeligt er behæftet med, vil det dog tage lang Tid og kræve mange Forsøg, inden man kan naa til en virkelig forsøgsmæssigt begrundet Fremgangsmaade. Den teoretiske Behandling skal derfor først gives i en senere Afhandling, naar den kan underbygges med tilstrækkelige Forsøgsdata.

E. Ombytteligt og ikke-ombytteligt Kalium.

Definitionen af det ombyttelige Kalium.

Foruden det ombyttelige Kalium findes som allerede nævnt ofte betydelige Mængder Kalium i Jorden, der er bundet paa en saadan Maade, at det ikke kan opløses og heller ikke ombyttes med positive Ioner. Dette Kalium, som vi kalder det i k k e-o m b y t t e l i g e, vil i saa godt som alle Jorder udgøre langt den største Del af Jordens totale Kaliumindhold.

Man maa imidlertid gøre sig klart, at der næppe bestaar noget skarpt Skel mellem de to Former for Kaliumforbindelser, idet det her ikke drejer sig om to tydeligt adskilte og veldefinerede Tilstandsformer. Naar man ved Hjælp af een eller anden Metode bestemmer, hvor meget ombytteligt Kalium en Jord indeholder, maa der altid straks tages det Forbehold, at det er meget muligt, at man ved at bruge en anden Fremgangsmaade kunde komme til et andet Resultat. Hvor skarpt vi er i Stand til at skelne mellem ombytteligt og ikke-ombytteligt Kalium vil afhænge af, hvor store Uoverensstemmelserne mellem Resultaterne efter de forskellige Metoder er. Med andre Ord vil det sige, at der muligvis findes Kaliumforbindelser, der saa at sige staar paa Overgangen mellem de to Tilstandsformer i den Forstand, at nogle Metoder finder deres Kalium ombytteligt og andre ikke.

Tager vi f. Eks. en Stump Kalifeldspat, saa vil det Kalium, der befinder sig langt inde i Felspatgitret jo være absolut uombytteligt, medens Kaliumioner paa Overfladen sandsynligvis er

ombyttelige, hvilket kan skønnes deraf, at en Frembringelse af nye Overflader ved Formaling giver flere ombyttelige Kaliumioner (se f. Eks. *Tamm* (42)). Det er da tænkeligt, at i en vis Afstand fra Overfladen findes Kalium, der er anbragt saaledes, at det vil være ombytteligt med visse Kationer, men ikke med andre p. Gr. af Pladsforholdene. Der kan ogsaa være den Mulighed, at det ganske vist ikke er uombytteligt, men dog saa stærkt foretrukket paa den givne Plads, at det vil være meget svært at fortrænge med en given Kation, hvilket vil finde Udtryk i en meget stor k-Værdi i Ligevægtsligningen. Det kan vises, at saadanne Kaliumioner, der giver meget høje k-Værdier ved Ombytning, ved de forskellige Bestemmelsesmetoder i større eller mindre Omfang unddrager sig Bestemmelsen, og de vurderes derved saa at sige forskelligt af de forskellige Metoder.

Da der i Jord desuden finder en Nedbrydning (Forvitring) Sted, som mere eller mindre fremskyndes ved den Behandling, Jorden udsættes for under Analysen, kan Tidsfaktoren ogsaa komme til at spille en Rolle, idet der i Analyseresultatet, som Følge af denne Forvitring, indbefattes noget Kalium, der strengt taget ikke var ombytteligt ved Analysens Begyndelse, og derfor heller ikke burde medregnes. Denne Fejlkilde er imidlertid uomgaaelig, idet vi ikke besidder Midler til at bestemme, hvor stor en Del af den fundne Mængde Kalium, der hidrører fra Forvitringen. Det er derfor nødvendigt, at gøre Forvitringen mindst mulig ved at anvende en lempelig Metode og kortest mulig Reaktionstid.

Ad teoretisk Vej er det ikke i Øjeblikket muligt at komme til en nærmere Definition af, hvad der er ombytteligt, og hvad der ikke er det. Spørgsmaalet: ombytteligt eller ikke-ombytteligt, er sikkert i højere Grad kvantitativt end kvalitativt, akkurat ligesom Spørgsmaalet om et Stof er opløseligt eller uopløseligt i Vand afhænger af, hvor stor en Opløselighed man vil forlange, inden man kalder Stoffet opløseligt. Man opererer her i Praksis med hele tre Begreber, letopløseligt, tungtopløseligt og uopløseligt, uden at der nogensinde er trukket bestemte Grænser mellem de tre Former. Det er muligt, at der ogsaa, naar man ser paa Forholdet mellem to bestemte Ioner ved en Ionbytningsproces, f. Eks. Fortrængningen af Kalium fra Jord med Natrium, findes Kaliumioner i en saadan Tilstand, at de fortjener Betegnelsen tungtombyttelige.

I Praksis kan man dog udmærket tale om, at en Jord indeholder saa og saa mange ombyttelige Kaliumioner, for det har jo vist sig, at de forskellige Metoder ikke giver mere forskellige Resultater, end at man kan tillade sig at se bort fra de smaa Differenser i deres Opfattelse af, hvad der er ombytteligt.

Naar man er klar over, at det drejer sig om tilnærmede Udtryk, kan man derfor simpelthen lade Analysemetoden definere, hvad der skal kaldes ombytteligt. Denne rent praktiske Definition er tilstrækkelig, naar der blot er en tilfredsstillende Overensstemmelse mellem Analysetallene og Virkningen af Kaliumtilskud i Marken. Saalænge det kun drejer sig om en rent øjeblikkelig Bedømmelse af Jordens Kaliumtilstand, behøver man saa ikke at bekymre sig videre om Tilstedeværelsen eller Betydningen af et eventuelt Overgangs-Stadium.

Overgang fra ombyttelig til ikke-ombyttelig Tilstand.

Problemet melder sig dog igen, saa snart Talen bliver om at hidføre bestemte Ændringer i Jordens Kaliumtilstand, f. Eks. naar man ved Gødningstilførsel vil bringe et for lavt Kaliumtal op paa en Højde, der er mere passende for den paatænkte Kultur. Det viser sig nemlig i saa Tilfælde tit, at en tilført Mængde Kaligødning ikke bringer T_K til at stige saa meget som beregnet. En Del af det tilstedeværende eller tilførte Kalium gaar altsaa over i en tilsyneladende ikke ombyttelig Tilstand, hvilket man ofte udtrykker ved at sige, at det ombyttelige Kalium er »gaaet tilbage«.

Paa Sandjorder, Humusjorder og lette Lerjorder viser der sig i Reglen ingen eller kun ringe »Tilbagegang«, hvorimod Differensen mellem den beregnede og den opnaaede T_K-Værdi, naar det drejer sig om de sværere Lerjorder, kan være ret betydelig. Der er f. Eks. ved Forsøg her i Landet observeret »Tilbagegang« af 70—80 pCt. af det tilførte Kalium paa svære Lerjorder.

Fænomenet kan ogsaa fremkaldes i Laboratoriet. Der viser sig dog sjældent noget, saalænge Jordprøverne holdes fugtige, i hvert Fald er »Tilbagegangen« saa langsom, at der kan gaa Maaneder, inden den er maalelig. Derimod fremmes Processen ved stærk Indtørring og især ved høj Temperatur. Ved en enkelt Indtørring opnaas som Regel allerede 70—80 pCt. eller mere af den maksimale »Tilbagegang«, der dog først naas efter at Jorden gentagne Gange er skiftevis indtørret og opblødt.

Denne »Tilbagegang« af Kaliumforbindelserne har allerede været Genstand for baade Opmærksomhed og Undersøgelser (se f. Eks. *Chaminade* (11) eller *Volk* (47)). Aarsagen til den og dens Afhængighed af en Række Faktorer er undersøgt, uden at man dog har kunnet drage virkelig sikre Slutninger deraf m. H. t. Fænomenets Natur. *Volk* mener saaledes ved Hjælp af Røntgenundersøgelser at have paavist en Dannelse af Moskouvit (Kaliglimmer) i kaliumgødede Parceller af et flere-aarigt Markforsøg, men en saadan Dannelse af et usønderdeleligt Silikat under almindelige Temperatur- og Trykforhold maa vist indtil videre betragtes som en ret problematisk Forklaring paa Fænomenet.

Det er indtil videre blot en Kendsgerning, at Kalium i vandopløselig eller ombyttelig Tilstand under visse Omstændigheder kan gaa over i en ikke ombyttelig Form, og den Mængde, der »gaar tilbage« er temmelig uafhængig af Maaden, hvorpaa Indholdet af ombyttelige Kaliumioner bestemmes, enten det nu er ved total Udludning eller ved Ekstrapolationsmetoder.

Der rejser sig da det Spørgsmaal, om det Kalium, der er gaaet tilbage, ogsaa helt eller delvis er gaaet tabt for Planternes Ernæring, og hvor stor en Værdi, man i sidste Tilfælde kan tillægge det tilbagegaaede i Sammenligning med det ombyttelige. Man kommer derfor ikke uden om før eller senere at maatte beskæftige sig med de Problemer, der knytter sig til Overgangen fra den ombyttelige Tilstand til den ikke-ombyttelige eller omvendt.

Spørgsmaalet er dog for omfattende til nærmere at kunne diskuteres her, og nævnes derfor blot, som et af de Emner, som nærmere maa undersøges, inden vi vil være i Stand til i fuldt Omfang at udnytte Bestemmelserne af det ombyttelige Kalium som Grundlag for Gødskningsvejledningen.

Forvitringskonstanterne.

Der er rejst den Indvending mod Benyttelsen af det ombyttelige Kaliums Mængde i Jorden som Grundlag for Vurderingen af dens Evne til at forsyne Afgrøderne med tilstrækkeligt Kalium, at den kun er et Udtryk for en rent øjeblikkelig Tilstand og ikke siger noget om, i hvor stor Udstrækning Jorden ved Forvitring er i Stand til at levere Kalium til Afgrøderne.

Man ser f. Eks. ofte, at en Jord med en T_K-Værdi paa 5 eller deromkring leverer en Afgrøde, med hvilken der bortføres 2—3 Kiloækvivalenter Kalium pr. ha, altsaa en meget betydelig Mængde i Forhold til T_K-Værdien, uden at T_K synker nævneværdigt i Løbet af Vækstperioden. I saadanne Tilfælde maa Jorden jo ved Forvitring have leveret det meste af, hvad Planterne har optaget, og dette er sket, uden at Analysen paa Forhaand har sagt os noget om, at noget saadant kunde finde Sted. Analysen siger os heller ikke noget om Størrelsen af en saadan Efterlevering.

Derfor har f. Eks. *Odén* (37) forkastet Bestemmelsen af ombyttelige Kaliumioner til Brug ved Gødskningsvejledningen. Han foreslaar i Stedet for anvendt de saakaldte »Forvitringskonstanter«.

Naar man elektrodialyserer en Jord, vil denne først afgive alle Kationer, der befinder sig enten i Opløsningen eller i ombyttelig Tilstand. De ombyttelige Kationer erstattes da med Brintioner paa Jordkolloiderne. Saalænge dette sker vil Strømstyrken i Dialysatoren ved konstant Spændingsforskel mellem Elektroderne være forholdsvis høj, men naar alle Kationer er erstattet med Brintioner falder den stærkt og synker senere kun langsomt efterhaanden som Dialysetiden forlænges.

Odén fandt, at naar Elektrodialysen først var naaet saa vidt, at de ombyttelige Kationer var fjernet, fulgte den totale uddialyserede Mængde af en given Kation, taget som Funktion af Dialysetiden, under konstante Forsøgsbetingelser meget nær Ligningen:

$$y = B + \beta \sqrt{t} \qquad (70)$$

hvor y er den totale uddialyserede Mængde af den paagældende Kation, f. Eks. K^+ i Dialysetiden (t). B og β er to Konstanter, som *Odén* kalder Forvitringskonstanterne. Disse Konstanter er efter hans Mening bedre egnede til en Klassificering af en Jords Gødningstilstand end Mængden af ombyttelige Kaliumioner.

Man maa formode, at Konstanten B i ret væsentlig Grad maa være bestemt af den Mængde ombyttelige Kationer af den givne Slags, som findes i Jorden, hvilket ogsaa *Odén*'s egne Bestemmelser tyder paa, idet han i mange Tilfælde finder nøje Overensstemmelse mellem B og den Mængde Kationer, der ombyttes ved Ekstraktion med 1 mol. Ammoniumklorid. Om Fremgangsmaaden ved denne Ekstraktion meddeles dog

intet, saa hvorvidt der er Tale om en fuldstændig Udludning eller kun en delvis Fortrængning, kan ikke afgøres.

Den Mængde Kationer, der uddialyseres efter at de ombyttelige Kationer er fjernet, og som er bestemmende for Konstanten β, frigøres ved, at den sure Jord efterhaanden nedbrydes, d. v. s. forvitrer. Derfor betragtes β som et Maal for Jordens Evne til at forny Forraadet af tilgængelige Kationer ved Forvitring, og skulde derfor repræsentere Fordelen ved Elektrodyalysen fremfor Ionbytningsanalysen.

Til at bedømme, om en Jord i Øjeblikket er kaliumtrængende eller ej kan den fraktionerede Elektrodialyse absolut ikke have nogen Fordel fremfor Ionbytningsanalysen, hvilket man kan skønne af den gode Overensstemmelse mellem Resultaterne af den sidste og Udslaget for Kaligødning i de enaarige Markforsøg. Da Spørgsmaalet om, hvorvidt Jorden i Øjeblikket kræver Kaliumtilførsel eller ej, for Tiden er det, der hyppigst stilles til Analysen og forøvrigt ogsaa det eneste, den endnu er i Stand til at besvare tilfredsstillende, vil en Bestemmelse af Elektrodialysens B-Konstant, der i det store og hele er Udtryk for det samme som Mængden af ombyttelige Kaliumioner, ikke have nogen Chance alene af den Grund, at den er betydeligt mere besværlig at gennemføre end Ionbytningsanalysen, og derfor ikke kan gennemføres i nær saa stort et Antal.

Vil man derimod senere gaa et Skridt videre og beskæftige sig med, hvorledes man ad kemisk Vej kan naa til en Forudberegning af Jordens Kaliumomsætning gennem en længere Aarrække, vil Bestemmelser af Forvitringskonstanterne muligvis kunne komme i Betragtning som et af Midlerne hertil.

Givet er det dog ikke, at der er en bestemt Sammenhæng mellem denne kunstige Forvitring af den stærkt sure Jord i Dialysatoren og den Forvitring, der finder Sted i den mere eller mindre neutraliserede Jord ude i Marken under naturlige Betingelser.

Langt bedre vil det sandsynligvis være at undersøge Bevægelsen af T_K med Tiden paa forskellige Jordtyper og under forskellige Dyrkningsvilkaar. Ved manglende Kaliumtilførsler vil T_K nemlig indstille sig paa et vist Niveau, som vil være bestemt af en Ligevægt mellem Afgrødernes Bortførsel af Kalium under de givne Dyrkningsvilkaar og Jordens egen Evne til at erstatte det bortførte Kalium ved Forvitring. T_K bliver i saadanne Tilfælde et praktisk Udtryk for en naturlig Forvitringskonstant.

Ifølge de hidtil gjorte Iagttagelser gaar T_K ved manglende Kaliumtilførsel f. Eks. i Ligevægt omkring 0.8—1 paa Sandjorder eller lette Lerjorder, der er fattige paa kaliumholdige Mineraler, medens svære mere kaliumholdige Lerjorder i lange Tider kan opretholde T_K-Værdier paa 4—5 eller derover uden Tilførsler. Da T_K-Værdier, som ligger over dette naturlige Niveau, vil være stærkt udsatte for Formindskelse gennem Luksusoptagelse ved de stærkt kaliumforbrugende Afgrøder (Græs, Roer), naas dette Niveau i Reglen i Løbet af nogle faa Aar. En Bestemmelse af T_K i Jorder, som ikke har faaet tilført Kaliumgødninger i 5—6 Aar, vil derfor muligvis være et bedre Udtryk for Jordens Evne til selv at erstatte bortført Kalium end Forvitringskonstanten eller andre Resultater vundet ved en kunstig Nedbrydning af Jorden i Laboratoriet. Saadanne T_K-Værdier vil nemlig være Udtryk for en stationær eller i hvert Fald kun lidet foranderlig Tilstand i en Aarrække, saafremt Kaliumtilførsler stadig udebliver.

Til en virkelig Undersøgelse af disse Ting kræves imidlertid en lang Række fastliggende Forsøg med Kaligødning under varierende Jordbunds- og Dyrkningsforhold, hvor Jorden under Forsøget stadig er Genstand for Laboratorieundersøgelser. Selv om Markforsøgene med deres mange Fejlkilder er et meget usikkert Sammenligningsgrundlag, kommer man ikke udenom dem her. De fleraarige Markforsøg vil for Løsningen af Spørgsmaalet om Kaliumtilstandens Bevægelser med Tiden være ligesaa nødvendige som de enaarige Forsøg har været — og endnu er det — for at opnaa et Grundlag for Benyttelsen af T_K ved Bedømmelsen af den aktuelle Kaliumtilstand.

Analysemetoder.

Bestemmelse af Kalium.

Af største Betydning for Benyttelsen af en kemisk Metode til Bestemmelse af Jordens Kaliumtrang er det, at man har en relativ hurtig og dog nogenlunde sikker Analysemetode til at bestemme Jordekstrakternes Kaliumindhold.

At være henvist til at benytte de gængse Metoder, f. Eks. Fældningen som Kloroplatinat eller som Perklorat, er ensbetydende med en meget besværlig og dyr Analyse, hvilket igen vil virke stærkt hæmmende paa Analysernes Benyttelse. Den praktiske Jordbruger vil først og fremmest forlange, at Analysen kan udføres for en rimelig Pris. Hvis en Jordbundsana-

lyses Pris kommer op paa 5 Kr. eller derover, kan man vist gaa ud fra, at den praktisk talt ikke vil blive benyttet.

Ved de smaa Mængder Kalium, der findes i Jordudtræk, vilde man overhovedet ikke være i Stand til at opnaa tilfredsstillende Resultater med de nævnte Standardmetoder uden Inddampninger og Fjernelse af generende Stoffer, der, hvis man har med Ionbytningsprocesser at gøre, nødvendigvis maa være til Stede i meget stor Mængde, enten man nu har brugt Natriumklorid eller Ammoniumklorid ved Ionbytningen.

Det vil derfor være nødvendigt at søge en Analysemetode, ved hvilken man kan bestemme de forhaandenværende smaa Mængder af Kalium direkte i Jordekstrakterne, som de er, eller i hvert Fald med saa lidt Forbehandling som muligt. En Gennemgang af andre foreliggende Metoder til Bestemmelse af Kalium vil da vise, at kun to, nemlig Koboltinitritmetoden og Dipikrylaminmetoden kan tænkes at være anvendelige til Formaalet. Af disse to Metoder falder imidlertid den sidste bort, idet den er lovlig lidt fintmærkende, og ved Ionbytningsanalyser, hvor der anvendes Natriumsalte i større Mængde, danner disse Bundfald med Dipikrylaminen.

Derimod er det vist, at selv de største Mængder Natrium ikke generer Fældningen af Kalium med Natriumkoboltinitrit, tværtimod synes denne at være fuldstændigere, naar der er et vist Kvantum Natriumsalt tilstede, end naar Natrium kun er tilstede i ringere Mængde. Desuden er Metoden fintmærkende, og med Undtagelse af Ammoniumionerne, der let lader sig fjerne, er den ikke generet af alle de øvrige Stoffer, der almindeligt forekommer i Jordekstrakter.

Metoden er forholdsvis gammel, idet den først er anvendt af *de Koninck* i 1881 (28) til kvalitativ Bestemmelse. Dens Brug i den kvalitative Analyse forbedredes betydelig af *Büilmann* (3), der har udarbejdet den endnu brugte Fremgangsmaade ved Præparationen af Natriumkoboltinitrit.

Allerede i Halvfemserne forsøgte man at anvende den til kvantitativ Analyse, idet man slet og ret isolerede det gule Bundfald, der er et Dobbeltsalt af Kalium og Natrium, og vejede det. Siden har Metoden ofte været Genstand for Undersøgelser, saa at den efterhaanden er blevet en af de mest diskuterede Metoder i den analytiske Kemi, og det vil derfor være haabløst her at give en fuldstændig Oversigt over hele den Litteratur, som handler om den. Naar denne Litteratur er blevet

saa omfattende, skyldes det bl. a. de uhyre mange forskellige Maader paa hvilke Bundfaldets Størrelse kan bestemmes. Der gives gravimetriske, titrimetriske, gasvolumetriske og sedimetriske Metoder, der hver for sig kan varieres, eftersom man baserer Bestemmelsen paa Bundfaldet som Helhed, paa dets Koboltindhold eller dets Nitrogrupper.

Den væsentligste Skavank ved Metoden ligger i Vanskeligheden ved at faa Bundfaldet til at fælde ud med en bestemt Sammensætning, idet Forholdet mellem Kalium og Natrium deri afhænger af Forsøgsomstændighederne.

De første, som benyttede Metoden var nærmest af den Anskuelse, at Bundfaldet havde Sammensætningen:

$$K_2NaCo(NO_2)_6, aq$$

og da det efterhaanden blev almindeligt at titrere Bundfaldet med Permanganat, beregnede man dets Kaliumindhold ud fra denne Formel, ifølge hvilken der da skulde medgaa 5.5 Ækvivalenter til Titrering af 1 Mol Kalium, idet man regnede med, at Kobolten ved Titreringens Afslutning var tilstede som Koboltoforbindelse. De fundne Resultater var dog i Reglen ikke særlig gode.

Christensen og *Feilberg* (12) udarbejdede derfor en Modifikation af Metoden, ved hvilken man undgik den varierende Sammensætning af Bundfaldet, som skyldtes forskellig Natriumkoncentration, ved at sætte saa meget Natriumklorid til Analyserne, at Fældningen af Koboltinitrittet altid foregik i en mættet NaCl-Opløsning. Opløsningen, der skulde fældes, tilsattes et Overskud af Natriumklorid og inddampedes paa Vandbad med en Opløsning af Natriumkoboltinitrit, der ogsaa var mættet med Natriumklorid. Inddampningsresten opløstes i fortyndet Eddikesyre. Bundfaldet isoleredes og dets Mængde bestemtes ved Titrering med 0.02 n Kaliumpermanganat. Denne Modifikation gav trods Anvendelse af en empirisk fundet Faktor (1 Mol K = 6.14 Ækv. $KMnO_4$), saa gode Resultater, at den i Nøjagtighed næppe overgaas af nogen senere Modifikation. Naar *Feilberg*'s Modifikation tiltrods herfor ikke har været Genstand for den Opmærksomhed, den i og for sig var berettiget til, idet den kun sjældent findes nævnt i den senere Litteratur, skyldes det muligvis, at man stadig var mest tilbøjelig til at tillægge Bundfaldet en simpel støkiometrisk Sammensætning samt, at den kun blev offentliggjort paa Dansk.

Senere Arbejder med Metoden angiver i Reglen en Modifikation af *Kramer* og *Tisdall* (29) som Udgangspunkt for Undersøgelserne. Denne adskiller sig fra *Feilberg*'s Modifikation blandt andet ved, at der anvendes en Blanding af Koboltnitrat og Natriumnitrit ved Fældningen. Man gør sig altsaa ikke den Ulejlighed at isolere det rene Natriumkoboltinitrit først, men lader det danne sig af de to Stoffer umiddelbart før Fældningen, idet Opløsningen gøres eddikesur. Desuden foretages Fældningen ved almindelig Temperatur.

Kramer og *Tisdall* gaar som de fleste andre Forfattere ud fra en Sammensætning af Bundfaldet svarende til den før nævnte Formel. Andre, f. Eks. *Jander* og *Faber* (21) hævder, at Bundfaldet har Sammensætningen:

$$K_3Na_3(Co(NO_2)_6)_2,$$

hvilket naturligvis giver helt andre Kaliummængder ud fra en Bestemmelse af Kobolt eller Nitrogrupper i Bundfaldet. Der har været ført en Del Diskussion mellem Tilhængerne af de to Formler uden noget endeligt Resultat. Endelig har nogle hævdet, at Bundfaldet ikke kunde siges at have en bestemt Sammensætning, der var særlig foretrukket, og har derfor som *Christensen* og *Feilberg* arbejdet med empiriske Omregningsfaktorer forskellige for de forskellige Modifikationer, ja det har endog været hævdet, at Bundfaldets Sammensætning ændredes ogsaa med Kaliummængden, saa at Analyseforskriften i Stedet for at give en enkelt Omregningsfaktor har været ledsaget af en hel Tabel angivende Kaliumindholdet ved forskellige Mængder forbrugt Permanganat. Fælles for alle Afhandlingerne er desuden, at de givne Forskrifter forlanges overholdt pinlig nøjagtigt.

Ved en Gennemgang af denne omfangsrige Litteratur faar man nærmest det Indtryk, at Metoden kun er anvendelig, naar der ikke stilles for store Krav til dens Nøjagtighed. Ganske vist opnaar de enkelte Analytikere forbavsende fine Resultater, men saa snart andre prøver paa at reproducere dem, viser der sig tit Vanskeligheder.

Undersøgelser af Metoden foretaget her i Tilknytning til Undersøgelserne af *Vageler*'s Metode viste dog, at den meget vel kan anvendes til mere nøjagtige Bestemmelser, blot man har sin Opmærksomhed henvendt paa tre Ting, nemlig Opløsningernes Natriumindhold, Bundfaldets Opløselighed og Blindbestemmelsen.

Opløsningens Natriumindhold: *Feilberg's* Modifikation viser, at man allerede da var klar over, at Natriummængden i Opløsningen er af stor Betydning for Bundfaldets Sammensætning. Mærkværdigvis synes man dog ikke at have gjort Forsøg paa at bestemme den kvantitative Sammenhæng mellem Natrium i Opløsningen og i Bundfaldet. Et saadant Forsøg er derfor gjort her, men inden dette omtales, skal der gives en Beskrivelse af den Fremgangsmaade ved Analysens Udførelse, der efter mange Erfaringer fandtes at være den bedst egnede til vort Formaal:

10 eller 20 ml af den Opløsning, som skal undersøges, og som helst maa have et Kaliumindhold paa 0.01—0.05 mækv. K, fældes med det halve Rumfang af et Natriumkoboltinitritreagens fremstillet saaledes:

20 g Natriumkoboltinitrit (fremstillet efter *Biilmann*) opløses i 74 ml dest. Vand. Der tilsættes 7.5 g kaliumfrit Natriumklorid, og naar dette er opløst 21 ml 96 pCt.s Alkohol, hvilket tilsammen giver 100 ml Reagens. Reagenset, hvoraf der kun fremstilles saa meget, som der er Brug for samme Dag, filtreres umiddelbart før Brugen.

Fældningen udføres i rundbundede cylindriske Glas paa ca. 100 × 30 mm (Centrifugeglas), ved at lade Fældningsreagenset løbe ned i Opløsningen fra en Pipette, hvorefter der rystes rundt. Glassene henstaar Natten over i et ikke for varmt Rum (10—15 °), Næste Dag isoleres det gule Bundfald ved, at Moderluden suges fra gennem en Porcelæns-Mikrofilterstav (Berliner Porcellæn B I), og Bundfaldet vaskes to Gange med 3 ml rent Vand, der helst ikke maa være mere end 10—12 ° varmt. Saafremt Ledningsvandet ikke forbruger Permanganat kan dette bruges direkte. Der benyttes en Sprøjteflaske med meget fin Spids.

Filterstaven med det vaskede Bundfald forbliver i Glasset, og der tilsættes et passende Overskud af 0.01 Permanganat + 2 ml Saltsyre (1 : 4). Lidt Fosforsyre i Svovlsyren (25 ml Fosforsyre pr. l) forhaler til en vis Grad Udfældning af Brunsten under Opvarmningen. Glassene anbringes i et 85—90 ° varmt Vandbad, og det maa nøje overvaages, at den tilsatte Mængde Permanganat har været tilstrækkelig. Synes der at være for lidt, maa mere tilsættes, inden det først tilsatte Permanganat er affarvet. En Affarvning af Opløsningen vil uhjælpeligt medføre Tab af Salpetersyrling.

Naar Bundfaldet er opløst, affarves Overskudet af Permanganat med 0.01 n Oxalsyre, hvorefter der titreres færdig med Permanganat til Opløsningen viser en blivende svagt rosa Farve.

For at bestemme Antallet af forbrugte Ækvivalenter Permanganat pr. Mol Kalium (Permanganatfaktoren) fremstilledes af et

flere Gange omkrystalliseret Kaliumkloridpræparat en Række Opløsninger indeholdende fra 0.10 til 0.05 mækv. K i 10 ml Opløsning og med forskelligt Indhold af Natriumklorid varierende fra 0 til 4 molær. 10 ml af disse Opløsninger fældedes med 5 ml Koboltinitritreagens, og Bundfaldet titreredes med 0.01 n $KMnO_4$, som lige beskrevet. Forbruget af Permanganat i de forskellige Tilfælde findes i Tabel 38.

Tabel 38. Permanganatforbrug ved forskellige Mængder Kalium og Natrium.

mækv. K	ml 0.01 n $KMnO_4$ forbrugt ved Natriumkloridkonc. Ingen	1 molær.	2 molær.	3 molær.	4 molær.
0.010	6.00	6.25	6.30	6.50	6.60
0.015	9.05	9.60	9.90	10.00	10.05
0.020	12.20	12.65	13.05	13.45	13.85
0.025	15.65	16.00	16.50	17.05	17.60
0.030	18.75	19.35	20.00	20.65	20.95
0.035	21.90	22.80	23.65	24.05	24.50
0.040	25.00	26.20	26.95	27.60	28.30
0.045	28.40	29.40	30.30	31.25	31.75
0.050	31.60	32.50	33.70	34.75	35.75
Beregnet Faktor:	6.41	6.59	6.78	7.08	7.24
Beregnet Blindbest.	—0.50	—0.32	—0.30	—0.65	—0.68

Naar Permanganatforbruget afsættes som Funktion af Kaliumindholdet, faas for hver af de 5 Kolonner i Tabel 38 saa nær rette Linier, at der intet synes at være i Vejen for at bruge en konstant Omregningsfaktor ved Beregningen af Kaliumindholdet ved samme Natriumkoncentration. Senere Forsøg viste forøvrigt, at den rette Linie fortsætter i hvert Fald op til 0.1 mækv. K, og større Mængder behøver man ikke at arbejde med ved Jordanalyserne.

Ved at beregne Regressionen findes, at Permanganatforbruget stiger med det i næstnederste Linie anførte Antal ml hver Gang Kaliumindholdet i Opløsningen forøges med 0.01 mækv. K. Det ses, at denne Faktor stiger med stigende Natriumkloridindhold i Opløsningen, idet der for Opløsningen uden NaCl bruges 6.41 ml 0.01 n til at titrere 0.01 Mol K, medens der ved Fældninger i Opløsninger, der er 4 molære m. H. t. NaCl faas et Bundfald, der bruger 7.24 ml Permanganat pr. 0.01 Mol

Kalium. Bundfaldets Natriumindhold stiger med stigende Natriumindhold, og Stigningen er saaledes, at Permanganatfaktoren er en praktisk talt lineær Funktion af dette, hvilket ses af Fig. 19.

Man kan beregne, at Sammensætningen af Bundfaldet maa være

$$K_{1,87}Na_{1,13}Co(NO_2)_6$$

hvor der ikke var Natriumklorid i den Opløsning, der fældedes, og

$$K_{1,66}Na_{1,34}Co(NO_2)_6$$

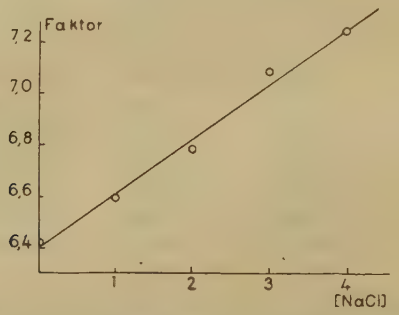

Fig. 19. Permanganatfaktorens Afhængighed af Natriumkloridkoncentrationen.

naar det er fældet ud af en Opløsning, der er 4 molær m. H. t. NaCl. Der regnes da med, at der titreres 12 Ækvivalenter Nitrit pr. Koboltatom. I Almindelighed regnes der som nævnt kun med 11 Ækv. Nitrit pr. Koboltatom, men i Middel af 40 Tilfælde, hvor Bundfaldets Koboltindhold bestemtes, fandtes at være forbrugt 11.94 Ækv. Permanganat pr. Koboltatom, hvilket viser, at i hvert Fald under de her givne Omstændigheder er Kobolten tilstede som Koboltiion ved Titreringens Afslutning, en Kendsgerning, der ogsaa i den senere Tid er observeret af andre, som har beskæftiget sig med denne Analyse.

Bundfaldets Opløselighed og Blindbestemmelsen: Som Regel arbejdes der ved Brug af denne Metode med en større eller mindre Blindbestemmelse, idet man simpelthen fælder en Opløsning uden Kalium og finder hvor stort Forbruget af Permanganat da er. Dette Forbrug antages at skyldes Kalium (eller muligvis Ammonium) i Reagenserne, og det trækkes derfor fra det fundne Titreringsresultat før Beregningen af Kaliumindholdet. I dette Tilfælde fandtes der

ogsaa et lille Forbrug af Permanganat ved Fældning af de rene Natriumkloridopløsninger, og det androg i Reglen omkring 0.4 ml 0.01 n $KMnO_4$, tilsyneladende uafhængigt af NaCl-Koncentrationen.

Ekstrapolerer vi imidlertid de af Tabel 38 fundne rette Linier for Sammenhængen mellem Titreringsresultatet og Kaliummængde til Kaliumindholdet Nul faas dog de i Tabellens sidste Linie opgivne n e g a t i v e Blindbestemmelser. For at faa Proportionalitet mellem ml Permanganat og Kaliumindhold maa vi f. Eks. i Serien uden NaCl addere 0.50 til Resultaterne i Stedet for at trække 0.40 fra. Havde vi trukket 0.40 fra, vilde vi kun have fundet et Forbrug paa 5.60 for det første cmækv. K i Stedet for 6.40.

Aarsagen til denne Uoverensstemmelse mellem den fundne og den beregnede Blindbestemmelse er den, at den endelige Blindbestemmelse opstaar som en Sum af to enkelte Blindbestemmelser, nemlig en positiv, hidrørende fra Blindanalysens positive Forbrug af Permanganat, og en negativ, som opstaar ved at noget af det gule Bundfald gaar tabt ved Opløsning under Udvaskningen.

Den negative Blindbestemmelse vil, saalænge Bundfaldet er lille, afhænge af Bundfaldets Størrelse, idet der da kun opnaas en delvis Mætning af Vaskevædsken i den Tid, Filtreringen varer. Først naar Bundfaldet har naaet en vis Størrelse, vil Vaskevædsken naa at blive mættet m. H. t. det gule Salt, og Blindbestemmelsen vil da være uafhængig af Bundfaldets Størrelse og kun afhænge af Mængden af Vaskevædske. Ved konstant Rumfang Vaskevand vil den endelige Blindbestemmelse ved tilstrækkelig stort Bundfald derfor ogsaa blive konstant og andrage Summen af de to enkelte Blindbestemmelser, den negative og den positive.

Dette ses tydeligt af Fig. 20, hvor en Række eksperimentelle Punkter fundet ved Fældning af meget smaa Mængder Kalium i rent Vand er afsat, og til Sammenligning er indtegnet den af Tabel 38 beregnede Linie svarende til Ligningen:

$$x = \frac{\text{ml } 0.01 \text{ n } KMnO_4 + 0.50}{6.41} \qquad (71)$$

hvor x er Kaliummængden i Centimillimol. Ved de mindste Mængder ligger Punkterne alle over Linien, men allerede før 0.01 mækv. K er bragt i Anvendelse, er de dog kommet saa nær til den, at Beregningen efter Ligning (71) er forsvarlig.

Den fundne Blindbestemmelse stemmer godt med den iagttagne Opløselighed af det gule Bundfald, idet 100 ml dest. Vand ved 15° opløste saa meget heraf, som svarer til 19.5 ml 0.01 n Permanganat. Desuden er Opløsningshastigheden tillsyneladende temmelig stor. Da Udvaskningen udførtes med 2 × 3 à 4 ml Vand, altsaa ialt 6—8 ml, skulde der opløses saa meget Bundfald, som svarer til 1.2—1.6 ml 0.01 n $KMnO_4$, medens der er fundet 0.9 (nemlig 0.4 + 0.5) ml. Da der næppe opløses saa meget ved den første Vaskning, hvor der endnu er smaa Mæng-

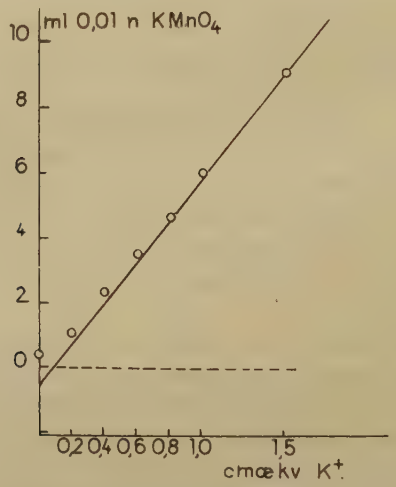

Fig. 20. Permanganatforbrug ved smaa Kaliummængder.

der Fældningsreagens tilstede som ved den sidste, stemmer den fundne Blindbestemmelse godt med Opløseligheden.

De benyttede Porcellænsfiltre betyder under disse Omstændigheder en stor Fordel. For det første er Rumfanget af Vaskevand, der behøves til at vaske Bundfaldet rent, meget lille, og Blindbestemmelsen svinger derfor — absolut set — kun lidt som Følge af Unøjagtigheder i Udmaalingen af Vaskevand. Desuden samler Bundfaldet sig paa den lille Filterskive, saa der ikke behøver at være saa meget af det, før der faas en mættet Vaskeopløsning og dermed en konstant Blindbestemmelse.

En Tilsætning af Eddikesyre eller Natriumsulfat til Vaskevandet er ofte brugt, men der opnaas ikke nogen Fordel derved.

Andre Stoffers Indflydelse: Det er vist saa ofte, at af de andre i Jordbundsanalysen forekommende Stoffer har

kun Ammonium Indflydelse paa Resultatet af Analysen, saa det vil ikke her være nødvendigt her at give yderligere Eksempler paa det. Der skal dog gøres opmærksom paa, at Humusstoffer, der i Reglen forlanges fjernet inden Fældningen, ikke generer denne, naar de forekommer i saa smaa Mængder, som det er Tilfældet med Natriumkloridudtræk af Jord. Forandringer af Bundfaldets Størrelse eller Sammensætning er i intet Tilfælde konstateret med Sikkerhed. Derimod vil det være fornuftigt at fjerne Humusstofferne fra Udtræk af Jord med rent Vand eller Baser, idet de ellers ofte ved Tilsætning af Fældningsreagenset saltes ud og kan bevirke, at Filtreringen bliver næsten umulig.

Magnium og Kalcium og Strontium angives i Reglen at være uden Betydning for Analysen. Dog bevirker de, naar de er tilstede i større Mængde, at Forholdet mellem Permanganatforbrug og Kaliumindhold ændres, idet de uden Tvivl ligesom Natrium gaar med ind i Bundfaldet. Ved Bestemmelser af Kalium i 1 molære Opløsninger af $MgCl_2$ fandtes saaledes et Forbrug af 6.48 ml 0.01 n $KMnO_4$ pr. cmmol K (i Stedet for 6.40, idet der ikke var Natrium tilstede). Med 1 molær $CaCl_2$ fandtes Faktoren 6.75 og med 1 mol. $SrCl_2$ 7.15. Med $BaCl_2$ giver Koboltinitritopløsningen Bundfald selv ved forholdsvis smaa Koncentrationer (ca. 0.05 mol.), og ved endnu mindre Mængder virker det stærkt forøgende paa Titreringsfaktoren for Kalium. Jordalkalimetallerne viser altsaa en med Atomvægten stigende Evne til at gaa ind i Bundfaldet.

Fjernelse af Ammonium: Rubidium, Cæsium og Ammonium fældes ligesom Kalium af Koboltinitrit. De to første Grundstoffer forekommer ikke i normale Jordudtræk, derimod indeholder de fleste Jorder smaa Mængder ombyttelige Ammoniumioner, som vilde bestemmes med, saafremt de ikke fjernes. Da en Inddampning med Natriumhydroxyd eller Bortglødning er ret omstændelig, har man forsøgt at fjerne Ammonium paa anden Maade. F. Eks. er det forsøgt at tilsætte Formaldehyd, der med Ammoniumioner danner Hexametylentetramin, men Resultaterne var mindre gode. Bedre er den af *Krauss* (30) foreslaaede Metode, efter hvilken man sætter noget Kviksølvklorid til Natriumkloridopløsningen, der bruges til Fortrængningen af Kalium fra Jorden. Naar den kviksølvholdige NaCl-Opløsning er sat til Jorden, tilsættes yderligere et Overskud af fast Magniumilte. Under Udbytningsprocessen vil da eventuelle

Ammoniumioner udfældes som en basisk Kviksølvamin, og ved Filtreringen faas da altid fuldstændig ammoniumfrie Filtrater.

Dette Middel blev til at begynde med benyttet her, men det fandtes af principielle Grunde ønskeligt, om det kunde ombyttes med et andet, idet Magniumilten gav en alkalisk Jordopslemning, hvor der kunde blive Anledning til uønskede Nedbrydningsprocesser. Desuden ændredes Jordens Bindingsevne ofte stærkt, som Reglen i opadgaaende Retning.

Det nye Middel fandtes at være en Tilsætning af Hypobromit til Jordekstrakten. Hypobromitten omdanner Ammoniak til frit Kvælstof og bruges til gasvolumetrisk Bestemmelse af Ammoniak. Det anføres dog i analytiske Vejledninger, at Omdannelsen selv med et stort Overskud af Hypobromit ikke er kvantitativ, idet Analyserne altid giver lidt for lave Resultater. En Undersøgelse viste dog, at selv et ringe Overskud af Hypobromit i hvert Fald bringer Ammoniumioner og Ammoniak fuldstændigt til at forsvinde, om det saa bliver til Kvælstof eller noget andet er jo i denne Forbindelse ligegyldigt.

Fjernelsen af Ammonium foregaar da paa følgende Maade: Den til Fældning af Kalium afmaalte Portion Jordekstrakt tilsættes fra en Draabeflaske 3 Draaber Natriumhypobromitopløsning. Der rystes rundt, og Overskudet af Brom frigøres straks derefter ved Tilsætning af 3 Draaber 2.5 n Saltsyre, da der i den basiske Opløsning ellers vil fældes forskellige Hydroxyder.

Natriumhypobromitopløsningen fremstilles ved at opløse 25 g kaliumfrit Natriumhydroxyd og derefter 10 ml Brom (Vf 3.15) i 200 ml dest. Vand. Efter Afkøling fyldes der op til 250 ml.

Paa denne Maade kan fjernes saa meget Ammonium, som svarer til en Tilførsel af ca. 1000 kg Ammoniumsulfat pr. ha, saa selv om der umiddelbart inden Prøveudtagningen skulde være tilført en meget stor Mængde Ammoniumgødning til Jorden, vil det ikke kunne genere Analysen. I Reglen er Indholdet i Jorden meget mindre, da Nitrifikationen hurtigt bringer de tilførte Ammoniumgødninger over i Nitratform. Skulde man komme ud for en Jord med mere Ammonium, vil man kunne se det, naar Overskudet af Brom frigøres. Synes man da, at der er brugt for meget, gentager man blot Tilsætningen af Hypobromit.

Overskudet af Brom generer ikke, idet det ved den paafølgende Fældning med Koboltinitrit straks reduceres. Et Overskud paa 2—3 Draaber af Saltsyren gør heller ingen Skade.

Analysens Anvendelse: Middeltallet af de i Tabel 38 givne Blindbestemmelser er $\div 0.49$. I Praksis er altid brugt en Blindbestemmelse paa 0.50 ml 0.01 n Permanganat, som adderes til de fundne Titreringstal.

De i Tabellen givne Permanganatfaktorer udtrykkes med god Tilnærmelse af Ligningen:

$$F = 6.40 + 0.21\ c_{Na} \qquad (72)$$

Anvendes denne Lignings Værdi ved forskellige Natriummængder i Stedet for 6.41 i Ligning (71) er den største Uoverensstemmelse mellem de i Tabellen givne Titreringstal og de beregnede 0.34 ml, men den overstiger i de fleste Tilfælde ikke 0.10, saa Metoden maa altsaa siges at være ret nøjagtig. Da man i de fleste Tilfælde er i Stand til at indrette sig saaledes, at Analyseopløsningens Natriumindhold er kendt med tilstrækkelig Nøjagtighed, kan den anvendes ogsaa til andre Formaal end Jordanalyser. Den er saaledes anvendt ved saa godt som alle de i denne Afhandling givne Kaliumbestemmelser, idet man ved omhyggeligt Arbejde meget vel kan komme ned paa en Analysefejl, der ikke overstiger 1 pCt. af Resultatet. Dette er i Reglen anset for tilstrækkelig nøjagtigt til Formaalet, saa det har kun i enkelte Tilfælde været nødvendigt at benytte den langt besværligere Platinmetode.

Bestemmelse af Ammonium.

Ammonium bestemtes normalt ved Destillation med Natriumhydroxyd og Opsamling i 0.1 n Saltsyre paa sædvanlig Maade. Som Indikator brugtes Metylrødt. Ved smaa Mængder i Jordudtræk anvendtes *Nessler*'s Reaktion (Reagens, se *Jul. Petersen*'s Lærebog i kvalitativ Analyse). Dette Reagens er udmærket anvendelig til kolorimetrisk Bestemmelse i Jordekstrakter, der kan bruges som de er, naar blot man inaktiverer Kalciumionerne ved Tartrattilsætning. Ved Maaling i Fotocelle-Kolorimeter maa der dog laves ny Standardskala hver Gang en ny Portion Reagens tages i Brug, da Reagensets Følsomhed er svingende.

Kalcium.

Kalciumbestemmelserne udførtes ved Fældning af Kalcium med et passende Overskud af en Natriumoxalatopløsning af kendt Styrke.

20 -25 ml af den kalciumholdige Opløsning fyldtes i tyndvæggede Centrifugeglas rummende ca. 250 ml og henstilledes paa et kogende Vandbad. Efter 10 Minutters Henstand tildryppedes et Overskud af 0.1 n Natriumoxalat, hvorefter Glassene stod i det kogende Vand endnu i 5 Minutter. De fældede Analyser stod til Afkøling Natten over, og Mængden af Kalciumoxalat fandtes derefter ved at bestemme Overskudet af Natriumoxalat ved Titrering med Permanganat, hvis dette var muligt, ellers isoleredes Bundfaldet paa samme Maade som Bundfaldet i Kaliumanalysen ved Hjælp af Mikrofilterstave. Udvaskningen foretoges med 2×5 ml udkogt dest. Vand. Bundfaldet opløstes i fortyndet Svovlsyre og titreredes med Permanganat. Denne Analyse er, naar man er i Besiddelse af det nødvendige Apparatur let at udføre og giver gode Resultater. Ved Mængder paa omkring 1 mækv. er Nøjagtigheden ca. 1 pCt. af Resultatet.

Baryum.

Dette Stof blev ved Ionbytningsforsøgene bestemt som Kromat, idet Fældningen som Sulfat ikke fandtes at give tilfredsstillende Resultater ved saa smaa Mængder, som der her var Tale om. Især var det næsten umuligt at undgaa en Medrivning af Kalciumsulfat, hvis Opløsningerne indeholdt Kalcium, selv om man anvendte saa lille Overskud af Sulfat, at Kalciumsulfatets Opløselighedsprodukt ikke kunde være overskredet.

Derimod kunde man ved Fældning med en neutral eller svagt eddikesur Opløsning af Kaliumkromat med et ringe Overskud sikre en fuldstændig Fældning af Baryum, uden at der samtidig fældedes Kalcium. Fældningen foretoges saaledes:

20 ml Opløsning, der ikke indeholdt over 1 Millimol Ba fyldtes i et 50 ml Centrifugeglas og opvarmedes til Kogning paa Vandbad. Der tildryppedes et Par Draaber 10 pCt. Eddikesyre og fra en

Tabel 39. Bestemmelser af Baryum i kalciumholdige Opløsninger.

Tilsat Millimol $BaCl_2$	Tilsat Millimol $CaCl_2$	Fundet ml 0.1 n $Na_2S_2O_3$	Fundet Millimol Ba
1.000	0.	29.90	0.997
0.800	0.200	24.05	0.802
0.600	0.400	18.00	0.600
0.400	0.600	12.05	0.402
0.200	0.800	6.00	0.200
0.	1.000	0.05	0.002

Pipette desuden 15 ml 0.1 mol. $KCrO_4$-Opløsning, hvorefter Opvarmningen fortsattes til Bundfaldet havde samlet sig. Efter en Times Henstand filtreredes gennem et 7 cm-Filter i en lille Glastragt. Bundfaldet vaskedes rent med kogende Vand, opløstes i fortyndet Saltsyre, og Mængden af Kromat bestemtes jodometrisk som beskrevet i *Treadwells* Lærebog (43) S. 554. Et Eksempel paa en saadan Serie Bestemmelser findes i Tabel 39.

Natrium.

I Forsøgene med rene Permutitter, hvor der foruden Natrium kun fandtes en anden Kation i Opløsningen, f. Eks. Ca^{++} eller NH_4^+, fjernedes denne, og Natrium isoleredes som Klorid, der enten vejedes eller titreredes efter *Mohr*. Hvor det var for omstændeligt at fjerne de øvrige Kationer, f. Eks. i Jordekstrakter, bestemtes Natrium i Begyndelsen ved Fældning med Magniumuranylacetat efter en af *Piper* (39) angiven Fremgangsmaade. Denne Metode er forholdsvis let at arbejde med, men dens Nøjagtighed maa dog næppe regnes bedre end ca. 5 pCt. af Resultatet. Senere anvendtes den af *Nydahl* (36) udarbejdede Modifikation, hvis Nøjagtighed er noget større.

Saltopløsninger.

De til Fortrængningerne anvendte Saltopløsninger fremstilledes i Reglen ved Afvejning af de beregnede Mængder Salt. Hvor det var muligt brugtes Kloridopløsninger ellers Nitrat. Der anvendtes hertil *Merck*-Præparater »pro analyse« undtagen af Natriumklorid, hvor det tilsvarende *Kahlbaum-Præparat* anvendtes. Grunden hertil er allerede nævnt. Disse Præparater viste næsten altid saa nær det teoretiske Indhold, at de uden videre kunde benyttes, naar blot de holdtes tørre. Renheden bestemtes ved gravimetrisk Bestemmelse af Klorindholdet og Metalindholdet, undtagen Ammonium, der bestemtes ved Titrering.

Kontrolbestemmelser af Kloridindholdet i Opløsningerne blev foretaget ved Titrering med Sølvnitrat efter *Mohr,* naar Opløsningerne var neutrale, ellers efter *Volhard*. Der benyttedes de af *Treadwell* (43) givne Opskrifter.

Bestemmelse af Brintionkoncentrationen.

Bestemmelser af pH udførtes ved Hjælp af den ved Jordbundsundersøgelser almindeligt anvendte Kinhydron-Metode. I enkelte Tilfælde er der dog benyttet en Glaselektrodeopstilling

af samme Art som den af *Tovborg Jensen* og *Damgaard-Sørensen* benyttede (25).

Da der som Sammenligningselektrode blev benyttet en *Veibel*-Elektrode beregnedes pH af den maalte Spænding i Volt (Ex) ved Hjælp af Ligningen:

$$pH = 2.03 + \frac{Ex}{0.0577 + 0.0002(t - 18)}$$

hvor t er Temperaturen i ° C.

Hvor Maalingen skulde benyttes til Beregning af Brintionaktiviteten benyttedes *Veibel*-Opløsningen (0.01 n HCl + 0.09 n KCl) ogsaa som Sammenligningsgrundlag. Denne Opløsning pA$_H$-Værdi sattes i Henhold til *Bjerrum* og *Unmach*'s Maalinger (6) = 2.06.

Oversigt.

1. En Jords Indholdt af ombyttelige Kaliumioner kan betragtes som et Maal for dens Indhold af »tilgængeligt« Kalium. Det vandopløselige Kalium i Jorden medregnes i Mængden af ombytteligt Kalium, idet en eksakt eksperimentel Adskillelse af disse to Grupper af Kaliumforbindelser ikke er mulig og desuden unødvendig.

2. Der gives en kortfattet Oversigt over Resultaterne af tidligere Ionbytningsforsøg og de ved deres Bearbejdning anvendte Ionbytningsligninger. De fleste af disse Ligninger er mere eller mindre modificerede Udtryk for den Opfattelse, at naar en Opløsning med to monovalente Kationer staar i Ligevægt med en Ionbytter, vil Forholdet mellem de to Kationers Mængde paa Ionbytteren være et simpelt Multiplum af Forholdet mellem deres Koncentrationer i den omgivende Opløsning ((A) : (B) = k [A$^+$] : [B$^+$]).

3. Ved Ionbytningsforsøg med monovalente Kationer paa Permutit og Natrolith vises, at den under Pkt. 2 nævnte Ligning kun i enkelte Tilfælde er gyldig, idet k i de fleste Tilfælde forandrer sig med Koncentrationsforholdet og altid saaledes, at en given Ions Andel i Ionbytterens Totalkapacitet bliver forholdsvis større, jo mindre der findes af den i Opløsningen. Dette gælder uanset, om man som Maal for Mængden af Kationer i Opløsningen bruges deres molære Koncentrationer eller deres Aktiviteter. (k stiger, naar [A$^+$] : [B$^+$] falder, og omvendt).

4. Det vises, at Ombytningsforholdet, naar det udtrykkes ved k-Værdierne, ikke alene afhænger af de to Kationers Natur, men at Ionbytterens (Makroanionens) Karakter ogsaa er af stor Betydning. k-Værdierne for et givet Ionpar, der er bestemt for een Ionbytter, kan altsaa ikke uden videre anvendes ved Forsøg med en anden Ionbytter.

5. Paa Permutit forløber Hovedparten af Ombytningsprocessen meget hurtigt. Den endelige Ligevægt indstiller sig ved almindelig Temperatur først efter meget lang Tids Forløb, idet en vis Reaktionstræghed synes at gøre sig gældende under den sidste Del af Processen. Denne Reaktionstræghed kan ophæves ved at udføre Ionbytningen ved højere Temperatur (ca. 100 °).

6. Ud fra den Betragtning, at Ionbytningen maa anses for at være knyttet til bestemte Atomgrupper paa Ionbytterens ydre eller indre Overflade, paavises det, at kun naar disse Grupper er monovalente, identiske m. H. t. Opbygning, Orientering i Forhold til Omgivelserne og ikke paavirker hinanden, kan den under Pkt. 2 nævnte simple Massevirkningsligning finde Anvendelse.

En Ionbytter, som opfylder disse Betingelser, kaldes h o m o v a l e n t, men en saadan betragtes som et Ideal, hvis Forekomst næppe er sandsynlig. Alle forekommende naturlige eller kunstige Ionbyttere er h e t e r o v a l e n t e, men kan opfattes som Blandinger af homovalente Ionbyttere. Der opstilles almindelige Ionbytningsligninger gældende for heterovalente Ionbyttere.

7. Ifølge disse Ligninger vil de k-Værdier, der fremkommer, naar den simple Ligning, som gælder for homovalente Ionbyttere, benyttes ved Beregningen af Forsøg med heterovalente Ionbyttere, være en Funktion af Forholdet mellem de to byttende Kationers Koncentrationer. Denne Funktion vil for enhver Ionbytter have definerede og endelige Grænseværdier for $[A^+] : [B^+] \rightarrow 0$ og $[B^+] : [A^+] \rightarrow 0$ og disse to Yderpunkter vil tillige repræsentere henholdsvis Maksimum og Minimum for k-Værdiens Størrelse.

8. Tilstedeværelsen af disse Grænseværdier for k vises eksperimentelt ved Ombytning af Kalium og Natrium paa Permutit, og deres Størrelse beregnes. Ved Indsættelse af disse Grænseværdier i en empirisk Ionbytningsligning, som er en Tilnærmelse til den tidligere givne eksakte Ligning, opnaas tilfredsstillende Overensstemmelse mellem de eksperimentelt fundne og de beregnede Resultater.

9. Der udføres en Række Forsøg med Ombytninger af divalente og monovalente Kationer. Ionbytningsligningen for disse Ombytninger formuleres saaledes, at den tillader en direkte Sammenligning af k-Værdier, der er fundet ved Forsøg med forskellig Koncentration, Volumen, Mængder og Art af Ionbytteren.

For Ombytning af to divalente Kationer gælder de samme Love som for Ombytning af to monovalente.

10. Forskellige Metoder til kvantitativ Bestemmelse af de ombyttelige Kaliumioners Mængde i Jord diskuteres. Særlig indgaaende behandles den af *Vageler* udarbejdede Ekstrapolationsmetode, der med visse Ændringer er blevet benyttet her i Landet. Det vises, at den her modificerede Bestemmelsesmaade, ved hvilken Kaliumionerne fortrænges med Natriumioner, er i Stand til at give tilfredsstillende Resultater, men at den er meget følsom overfor de uundgaaelige Analysefejl.

11. Der er derfor udarbejdet en anden Ekstrapolationsmetode, ved hvilken man baserer Udregningen af den totale Mængde ombytteligt Kalium (T_K) paa den Ændring i Mængden af fortrængte Kaliumioner, som findes i den fortrængende Saltopløsning, naar Jorden under Ionbytningsprocessen tilsættes en kendt Mængde Kaliumsalt. Metodens teoretiske Grundlag gives, og dens Fejlkilder diskuteres. Den har vist sig at være mindre følsom overfor Analysefejl end *Vageler*'s Metode, men bortset herfra giver de to Metoder overensstemmende Resultater, der ligeledes stemmer godt med, hvad der findes ved total Udvaskning.

12. Mængden af ombytteligt Kalium i Jorden (T_K) opgives efter Forslag af *Bondorff* i Milliækvivalenter pr. 2.5 kg Jord. Ved Analysen kan der desuden bestemmes endnu en Konstant (B), som er et Udtryk for den paagældende Jords Evne til at fastholde de ombyttelige Kaliumioner. De to Konstanters Betydning for Praksis diskuteres.

13. Der gives en detailleret Forskrift for Metodens Benyttelse til praktiske Undersøgelser og den dertil anvendte Fremgangsmaade ved Bestemmelsen af Kalium, der isoleres ved Fældning med Natriumkoboltinitrit. Denne Fældningsmetodes Brugbarhed er nøje undersøgt, og en til Formaalet passende Fremgangsmaade udarbejdet.

14. Grænsen mellem det ombyttelige og det ikke ombyttelige Kalium i Jorden er næppe skarp, især naar det drejer sig

om Jorder, der indeholder Kalium som Bestanddel af Silikaterne. De to Grupper er dog i Reglen saa vel adskilte, at Mængden af Kaliumioner, der eventuelt befinder sig i en Overgangstilstand mellem de to Former, sandsynligvis ikke har praktisk Betydning. T_K kan kun regnes at være et Udtryk for Jordens Indhold af ombyttelige Kaliumioner paa et givet Tidspunkt, men siger ikke noget om, hvor meget der i Tidens Løb kan frigøres ved Forvitring. Et Begreb om Jordens Evne til at opretholde Planternes Kaliumforsyning igennem en længere Aarrække kan dog faas ved at bestemme den Minimumsværdi, som T_K vil antage, naar der ikke er tilført Kaliumgødninger i nogle Aar.

Litteratur.

1. *Alten, F.* og *B. Kurmies:* Die physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten beim Kationenumtausch im Mineralböden.
   Beihefte Angew. Chemie. Nr. 21, 1935.
   Ern. der Pflanze, 31 (1935) 401.
2. *Bacon, R. C.:* A study of the laws governing the cation-exchanging properties of a precipitated aluminium-silicate.
   Journ. phys. Chem. 40 (1936), 747.
3. *Biilmann, E.:* Om Fremstilling af Natriumkoboltinitrit og Paavisningen af Kalium dermed.
   Kgl. Dsk. Vid. Selsk. Forhandlinger 1899, 545.
4. *Bjerrum, N.:* Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen.
   Zs. phys. Chem. 106 (1923), 219.
5. *Bjerrum, N.:* Undersøgelser over Kalciumfosfaternes Opløselighed.
   Nordiska (19. skandinaviska) Naturforskaremötet, Helsingfors 1936, 344.
6. *Bjerrum, N.* og *A. Unmack:* Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen.
   Kgl. Dsk. Vid. Selsk. Tidsskr. Mat.-fys. Medd. IX, (1929). I.
7. *Bondorff, K. A.:* Kationombytning i Jorden I.
   Tidsskr. f. Planteavl 40, (1935), 767. (284. Ber.).
8. *Bondorff, K. A.* og *P. Damsgaard-Sørensen:* Kationombytning i Jorden II.
   Tidsskr. f. Planteavl 42, (1937), 285. (306. Ber.).
9. *Brønsted, H. N.* og *K. Volquartz.* Über die Säureddissoziation von Aquoionen II. Zs. phys. Chem. 134 (1928), 97.
10. *Bäckström, H.:* On the solubilities of calcite and aragonite.
    Medd. f. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 4 (1921) Nr. 11.
11. *Chaminade, R.* og *G. Droumeau:* Rescherches sur la mecanique chemique des cations échangeables.
    Ann. agronomique 6 (1936) 667.
    La retrogradation du potassium dans les sols.
    Ann. agronomique 6 (1936) 817.

12. *Christensen, H. R.* og *N. Feilberg:* Om Bestemmelse af Kalium i Jord og Gødningsstoffer.
Tidsskr. f. Planteavl 22 (1915) 66.
13. *Forchhammer J. G.:* Danmarks Jordbund i Forhold til Plantevæksten. To populære Forelæsninger holdte i den naturhistoriske Forening Vinteren 1849—50. København 1850.
14. *Freundlich, H.:* Kapillarchemie. 3. Udg. Leipzig 1923.
15. *Gans, R.:* Zeolithe und ähnliche Verbindungen, ihre Konstitution und ihre Bedeutung für Technik und Landwirtschaft.
Jahrb. des Preuss. Geol. Landesanst. 26 (1905) 179.
16. *Gedroiz, K. K.:* Die Lehre vom Adsorbtionsvermögen der Böden.
Koll.-Beihefte 1931, 319.
Der adsorbierende Bodenkomplex.
Koll.-Beihefte 1929, I.
17. *Gruner, E.:* Über die Konstitution der Permutite.
Zs. anorg. u. allg. Chem. 202 (1932) 358, 204 (1932) 237 og 247.
18. *Hendrichs, S. B.* og *W. H. Fry:* The results of x-ray and mikroskopical examinations of soil colloids.
Soil Sci. 29 (1930) 457.
19. *Hissink, D. J.:* Beitrage zur Kenntnis der Adsorbtionsvorgänge im Böden.
Int. Mitt. für Bdk. 12 (1922) 81.
20. *Hoffmann, U., K. Endell* og *D. Wilm:* Røntgenografische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton.
Zs. angew. Chem. 47 (1934) 539.
21. *Jander, G.* og *H. Faber:* Eine schnell durchfürbare, gasvolumetrische Besimmung des Kaliums.
Z. anorg. u. allg. Ch. 173 (1928) 225.
22. *Jenny, H.:* Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen.
Koll.-Beihefte. 29 (1926).
23. *Jenny, H.* Studies on the mechanism of the ionic exchange in colloidal silicates.
J. phys. Chem. 34 (1932) 2217.
24. *Jensen, S. Tovborg:* Kalkens Omsætning i Jorden, teoretisk og eksperimentelt belyst.
Tidsskr. f. Planteavl 41 (1936) 571.
25. *Jensen, S. Tovborg* og *P. Damsgaard-Sørensen:* Om Glaselektroden og dens Anvendelse til Bestemmelse af Jordopslemningers Brintionkoncentration.
Tidsskr. f. Planteavl 40 (1935) 687.
26. *Kelley, W. P., S. M. Brown* og *W. H. Doré:* The nature of the base-exchange minerals of bentonite, soils and zeolites as revealed by chemical investigations and x-ray analysis.
Soil Sci. 31 (1931) 25.
27. *Kirssanoff, A. T., E. E. Kirssanowa, J. A. Kawalow* og *G. A. Luzernowa:* Die chemische Bestimmung der Kalibedürftigkeit der Böden.
Z. Pfl. Dng. u. Bdk. A. 31 (1934) 196.
28. *Koninck, de:* Neue Reaktion auf Kali.
Zs. anal. Chem. 20 (1881) 390.
29. *Kramer, B.* og *F .F. Tisdall:* A clinical method for the quantitative determination of potassium in small amounts of serum.
Journ. of biol. Chem. 46 (1921) 339.

30. *Krauss, J.:* Die Gartenbauwissenchaften 8 (1934) 448.
Her citeret efter Blanck: Handbuch der Bodenlehre, Ergb. I, S. 359.
31. *Linderstrøm-Lang, K.:* Om Proteinstoffernes Ionisation.
Medd. fra Carlsb. Lab. XV (1924) Nr. 7.
32. *Lewis, G. N.* og *M. Randall:* Thermodynamik. Tysk Udg. Wien 1927.
33. *Mattson, S.:* The Laws of soil colloidal behavior. I—XIX.
En Række Afh. under denne Fællestitel i Soil Sci.
(I, 28 (1929), 199 — XIX, 43 (1937) 453).
34. *Møller, J.:* Studier over Ionbytningsprocessen. Med særligt Henblik paa Agrikulturkemien. Hagerup. København 1935.
35. *Nydahl, F.:* Jämförelse mellan några Metoder at bestemma Åkerjordens kaligödslingsbehov. I og II.
421. og 452. Medd. f. Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.
36. *Nydahl, F.:* Determination of sodium in the precence of the other alkali metals, ammonium and the alkaline earths.
Lantbrukshögskolans Ann. 6 (1938) 37.
37. *Odén, S.* og *T. Wijkström:* Elektrodialysen, dess metodik och tillämpning på Jordartsundersökningar.
Kungl. Lantbruksakad. Handl. och Tidsskr. 1931, 428.
38. *Palitzsch, S.:* Kolloider og Dispersoider. Hagerup. København 1935.
39. *Piper, C. S.:* The determination of sodium by precipitation as the triple salt sodium-uranyl-magnesium acetate.
J. Agr. Sci. 22 (1932) 676.
40. *Riehm, H.:* Untersuchungen über die Faktorer, die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. IV. Ein Beitrag zur Klärung der Frage über das Wesen der Silikatpufferung des Ackerbodens.
Kgl. Vet. og Landboh. Aarsskr. 1932, 21.
41. *Rothmund, V.* og *G. Kornfeld:* Der Basenumtausch im Permutit.
Zs. anorg. u. allg. Ch. 103 (1938) 151.
42. *Tamm, O.:* An experimental study on clay formation and weathering of felspars.
Medd. f. Statens Skogsförsöksanst. Hefte 25. Nr. 1.
43. *Treadwell, F. P.:* Lehrbuch der analytischen Chemie II.
II Udg. Leipzig og Wien 1930.
44. *Vageler, P.:* a. Arch. v. d. Theekultur II. Batavia 1928.
b. Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbödens. Berlin 1932.
45. *Vageler, P.* og *F. Alten:* Böden des Nil und Gash I—VI.
Zs. Pfl., Dng. u. Bdk. A. 21—23 (1931—32).
Samlet af F. Alten i: Die Bestimmung von Wasserhaushalt, Nährstoffzustand, o. s. v.; Landw. Versuchsst. 115 (1933) 305.
46. *Vageler, P.* og *J. Woltersdorff:* Beitrage zur Frage des Basenumtausches und der Aziditäten.
Zs. Pfl., Dng. u. Bdk. A. 15 (1930) 329 og 16 (1930) 184.
47. *Volk, G. W.:* The fixation of potash in difficulty avaiable form in soils.
Soil Sci. 37 (1934) 267 og 45 (1938) 263.
48. *Way, J. T.:* On the power of soils to absorb manure.
Journ. of the Royal Agr. Soc. 11 (1850) 313.
49. *Weisz, L.:* Die Kationenumtausch an Permutitten und seine Formulierung.
Dissertation (E. T. H. Zürich), Budapest 1932.

50. *Wiegner, G.:* Über die Basenumtausch in der Ackererde.
Journ. f. Landwirtschaft 60 (1912) 111 og 192.
51. *Wiegner, G.:* Ionenumtausch und Struktur.
Transact. 3 int. Kongr. of Soil Sci. 3 (1936) 5.
Ang. det her omtalte Spørgsmaal referer Wiegner specielt til et Promotionsarbejde af hans Elev *N. Cernescu:* Kationenumtausch und Struktur (E. T. H. Zürich Nr. 661).
52. *Wiegner, G.* og *K. N. Müller:* Beitrage zum Ionenumtausch besondere an Permutitten.
Zs. Pfl., Dng. u. Bdk. A. 14 (1929) 321.

Kemikaliekontrollen i 1940.

Af J. L. Schnicker.

Kontrollen har i 1940 beskæftiget sig med:

Kontrol med Overholdelse af Lov af 23. Marts 1932 om Midler til Bekæmpelse af Plantesygdomme m. m., som ændret 22. December 1939.

Kontrol med Overholdelse af Indenrigsministeriets Bekendtgørelse af 28. Februar 1931 om Gifte, der anvendes til Bekæmpelse af Plantesygdomme m. m., som ændret 10. Nov. 1937.

Frivillig Forhaandskontrol med Midler til Bekæmpelse af Plantesygdomme m. m., som Fabrikanter eller Importører har ønsket analyseret, inden Midlerne gik ud i Handelen.

Tilsyn med de Lagre af Kemikalier til Bekæmpelse af Plantesygdomme m. m., som Staten i Henhold til Lov af 12. April 1938 (Beredskabsloven) har indkøbt og oplagret hos forskellige Firmaer.

Orienterende Analysering af Frugttrækarbolineer.

Bekæmpelsesmiddelloven.

Den Ændring, Loven undergik 22. December 1939 (og dermed den sig til Loven sluttende Bekendtgørelse fra Ministeriet for Landbrug og Fiskeri af 6. Januar 1940 vedrørende Kontrol med Midler til Bekæmpelse af Plantesygdomme) omfatter tre Punkter: 1. Medens Fabrikanter og Importører af Bekæmpelsesmidler tidligere skulde anmelde Virksomheden til det stedlige Politi, skal denne skriftlige Anmeldelse nu ske til Kemikaliekontrollen, idet der samtidig opgives Navnene paa de Præparater, som fremstilles eller importeres, tillige med den Analyseangivelse, som findes paa Pakningerne. Ændres et Præparats Sammensætning, skal dette følgelig ogsaa meddeles Kemikaliekontrollen. 2. Efter Ønske bl. a. fra Fabrikanter blev den fri-

villige Ordning, som var indgaaet mellem Fabrikanter og Importører af Frugttrækarbolineer, gaaende ud paa, at Frugttrækarbolineer, som var anerkendt af Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur, kun maatte forhandles i den ubrudte Originalpakning, i hvilken Varen var modtaget fra Fabrikant eller Importør, ændret til en Lovbestemmelse om, at alle Frugttrækarbolineer, uanset om de var anerkendte eller ikke, skal forhandles i Originalpakning. 3. De Krav, som tidligere var stillet til Svovlkalk, blev skærpet, idet de tidligere Krav var saa lempelige, at der kunde foregaa en betydelig Beskæring af de af Fabrikerne leverede Partier, uden at Varen kom under de stillede Krav. Medens de tidligere stillede Krav kun tog Sigte paa Indholdet af Polysulfidsvovl, kræves der nu mindst 30 ° Beaumé, mindst 18 pCt. Polysulfidsvovl og mindst 25 pCt. Totalsvovl.

I Henhold til den Anmeldelsespligt, Fabrikanter og Importører har, er der i 1940 til Kemikaliekontrollen anmeldt 220 i Handelen værende Præparater. Naar Antallet er saa højt, skal det dog bemærkes, at det i særlig Grad er Giftpræparaterne, som bringer Tallet i Vejret. Der er saaledes anmeldt 21 Mærker af Blyarsenat, 26 af 80 pCt. Nikotin, 8 af 40 pCt. Nikotin, 10 af 10 pCt. Nikotin og 9 af Schweinfurtergrønt.

Der er i 1940 kontrolleret 278 Prøver, hvoraf de fleste er indkøbt i Detailhandelen, medens nogle faa er udtaget af Lagerbeholdning hos Fabrikant eller Grosserer. Desuden er en stor Del af de Midler, som har været benyttet til Forsøg i Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur, analyseret, uanset om Midlet gaar i Handelen eller ikke.

Af de forskellige Slags Kemikalier og Præparater er der undersøgt forskellige Mærker:

80 pCt. Nikotin 15
10 pCt. Nikotin 2
40 pCt. Nikotinsulfat 2
10 pCt. Nikotinsulfat 1
Andre flydende Nikotinpræparater 8
Nikotinrygestrimler 1
Nikotinrygepulvere 2
Nikotinpuddere 3
Blyarsenat 4
Schweinfurtergrønt 2
Bordeauxpuddere, Kartoffelpuddere o. lign. 10
Cyanpræparater 2
Svovlpræparater 5

Afsvampningsmidler 20
Svovlkalk 10
Agerkaalspræparater 2.

Endvidere forskellige Prøver af Blaasten, Boraks, Formalin, Jernvitriol, Mangansulfat, Naftalin, Paradiklorbenzol, Quassia og Salicylsyre.

En Prøve Jernvitriol laa noget under den indrømmede Latitude. Varen var imidlertid meget fugtig, og efter at have ligget nogen Tid i Laboratoriet, var den oppe paa de krævede 95 pCt. Da der ikke kan være Tvivl om, at Fejlen skyldes uheldig Opbevaring i Detailhandelen, nøjedes man med at meddele denne, at Jernvitriol er et stærkt vandsugende Præparat, som skal opbevares vel tillukket paa et tørt Sted.

Et Parti Svovlkalk, som kun indeholdt 17.$_4$ pCt. Polysulfidsvovl og 24.$_{15}$ pCt. Totalsvovl, og som kun holdt 26.$_5$ ° Beaumé, var af en Detailhandel indkøbt hos en Fabrikant, som atter havde købt den paa en anden Fabrik. Fabrikken vilde ikke benægte, at Varen kunde være leveret fra den med det anførte Indhold, idet Fabrikken havde undladt at gradere Vædsken, inden den var gaaet fra Fabrikken. Omend Fabrikanten ved en simpel Vægtfyldebestemmelse kunde have konstateret, at Varen var underlødig, var der dog intet at erindre imod, at Sagen for hans Vedkommende blev afsluttet med en Advarsel, idet han havde forlangt Varen af den i Henhold til Loven krævede Styrke og derfor havde været i god Tro. Sagen er for Fabrikkens Vedkommende endnu ikke afsluttet.

En Frugtavler, som havde købt et Parti Sprøjtevædske hos en Fabrikant, havde sagsøgt denne, idet han var misfornøjet med Virkningen. Sagen blev sendt Kontrollen til Erklæring. Analyseetiketten angav:

Bly 4 pCt.; Baryum 4 pCt.; Zink 4 pCt.; Aluminium 4 pCt.; Svovl 6 pCt.; Kulbrinte 50 pCt.; Vand og Emulgeringsmiddel 28 pCt.

Da Angivelserne paa Analyseetiketten var ganske utilstrækkelige, blev der foretaget Analyse af Varen. Analysen udviste:

Bly 0.$_{15}$ pCt.; Baryum 0 pCt.; Zink 0.$_{05}$ pCt.; Aluminium 0 pCt.; Svovl 0 pCt.; Kulbrinter 49 pCt.; Fenoler 8.$_2$ pCt.; Fedtsyre 9.$_4$ pCt.; Vand 29 pCt.; Rest (Alkalier o. lign.) 4.$_2$ pCt.

Det blev derfor foreslaaet Frugtavleren at anmelde Fabrikanten for Overtrædelse af Bekæmpelsesmiddelloven, hvilket skete. Fabrikanten hævdede, at Tromlen med Sprøjtevædsken ikke havde været omrystet inden Prøveudtagningen, og at dette var Aarsagen til, at Analysen ikke stemte med Analyseetiketten. Kontrollen besigtigede Tromlen, hvis ene Endeflade blev mejslet op, og det viste sig da, at der overhovedet ikke havde aflejret sig Bundfald i Tromlen, hverken paa Ende- eller Sidefladerne. Fabrikanten vedtog en

mindre Bøde. Da Frugtavleren mente, at Sagen var urimeligt lemfældigt behandlet, blev Kontrollen anmodet om at søge Sagen forelagt for Statsadvokaten til Genoptagelse eller Paaankning. Sagen blev fremsendt til Ministeriet for Landbrug og Fiskeri, som anmodede Statsadvokaten om at genoptage Sagen. I et nyt Retsmøde forklarede Fabrikanten først, at de 4 pCt. Bly, 4 pCt. Baryum, 4 pCt. Zink og 4 pCt. Aluminium rettelig skulde være 4 pCt. Blysukker, 4 pCt. Baryumsulfat, 4 pCt. Zinksulfat og 4 pCt. Aluminiumsulfat; men da det blev fremhævet, at Analyseetiketten i saa Fald var misvisende affattet, ændrede Fabrikanten sin Forklaring til, at det alligevel var 4 pCt. af hver af Metallerne, som fandtes i Vædsken, idet han selv havde fremstillet Metallerne af de nævnte Salte. I en Tromle blandede han Solarolie med de nævnte Metalsalte, som blev taget paa Slum, indtil Olien var mættet, derpaa buldrede han rundt i Tønden, hældte Vandet fra, og Resten var metallisk Bly, Baryum, Zink og Aluminium opløst i Olieform. Da Fabrikanten ikke vilde indrømme, at denne Fremstillingsmaade var en kemisk Umulighed, blev Sagen fremsendt Professoren ved den farmaceutiske Læreanstalts organisk-kemiske Afdeling til Erklæring. Sagen er endnu ikke afsluttet.

Frivillig Forhaandskontrol.

Denne Kontrol er udført paa 35 Prøver.

Orienteringsanalyser.

Disse Analyser er udført for at undersøge, om der ad kemisk Vej kan skaffes Oplysninger om en Frugttrækarbolineums biologiske Virkninger. Opmærksomheden er særlig rettet mod de i Midlerne værende Oliers fysiske Data. Problemet synes at være noget indviklet, hvorfor Undersøgelserne vil blive fortsat.

Giftloven.

Der er i 1940 foretaget Kontrol med Giftlovens Overholdelse i 462 Virksomheder fordelt over 11 Politikredse. Af de 462 Virksomheder er de 152 indberettet til Politiet, dels til nøjere Undersøgelse, dels til videre Forfølgelse. Overtrædelserne i de 152 Virksomheder fordeler sig saaledes:

8 Forretninger havde ingen Giftbog.
8 Forretninger havde en ikke autoriseret Giftbog.
3 Forretninger havde aldrig ført Indkøb i Giftbogen.
111 Forretninger havde kun delvis ført Indkøb i Giftbogen.
2 Forretninger havde aldrig ført Salg i Giftbogen.
102 Forretninger havde kun delvis ført Salg i Giftbogen.

25 Forretninger havde mangelfuld Opbevaring af Giftene.
21 Forretninger havde ulovlig Udvejning af Giftene.
13 Forretninger havde indført Salg af Vægtmængder, som ikke eksisterer i Originalpakning, men benægtede dog ulovlig Udvejning.
22 Forretninger forsynede ikke Pakningerne med Forretningens Navn og Udleveringsdato.
5 Forretninger solgte Nikotin mod Utøj paa Fjerkræ.
95 Forretninger manglede — helt eller delvis — udfyldte Rekvisitionsblanketter.

Medens det nu er yderst sjældent at træffe Forretninger, som ikke har et særligt Skab til Giftene, findes der endnu en Del Forretninger, som anbringer Giftskabet ovenover andre Varer, og disse er i saa Tilfælde oftest Øl, Sodavand, Mælk, Kaffe, Havregryn, Spegesild o. a. Husholdningsartikler.

En Købmand havde — til Brug i egen Have — indkøbt 50 g Nikotin, som han havde afvejet og fortyndet med Vand i 3 Mineralvandsflasker, saaledes at hver Flaske skulde bruges til en Portion Sprøjtevædske. Flaskerne var forsynet med Etiketter til Citronvand og Hindbærlimonade samt med en med Sejlgarn fastbundet Mærkeseddel, som angav, at Indholdet var Nikotin. Købmanden vedtog en Bøde for Overtrædelse af Flaskeloven og Giftloven.

Meddelelser fra
Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur.

9. Maj 1940. **302. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Forsøg med Kvassia til Bekæmpelse af Blommehvepsens Larve.

I Aarene 1937—39 er der ved Statens plantepatologiske Forsøg udført en Række Forsøg med Kvassia-Afkog og Kvassia-Specialpræparater til Bekæmpelse af Blommehvepsens Larve. (Om Blommehvepsens Levevis, se 274. Meddelelse). For Praksis er de vigtigste Resultater af disse Forsøg følgende:

Sprøjtning een Gang omkring Tiden for Afblomstring med Kvassia-Afkog i $^1/_2$—1 pCt. Styrke giver et fortrinligt Resultat.

1 kg Kvassiaspaaner udblødes i 10 Liter Vand, koges 1 Time, hvorefter Vædsken sies fra og fortyndes op med Vand, til den fylder 100 Liter (1 pCt. Styrke) eller 200 Liter ($^1/_2$ pCt. Styrke). $^1/_2$ kg Sæbe til 100 Liter Vædske forøger Spredeevnen og gør Vædsken mere virksom mod Bladlus. Kvassiavædsken kan ogsaa blandes med Svovlkalk, saaledes at der samtidig opnaas Virkning mod Bakterie- og Svampesygdomme, samt Spindemider. Sæbe og Svovlkalk maa ikke blandes i samme Vædske.

Forsøgene har vist, at det er bedst at foretage Sprøjtningen omkring Tiden for Afblomstring (fra ca. $^3/_4$ Kronbladsfald til fuldstændig Afblomstring), men selv 6—8 Dage efter Afblomstringen kan der endnu regnes med nogen Virkning, selvom den ikke er saa stor, som naar Sprøjtningen er rettidig udført.

Forsøg med 2 Afkog af samme Kvassiaspaaner viste en betydelig Virkning ogsaa af 2. Afkog. Ved fortsatte Forsøg vil det blive undersøgt, om dette altid kan paaregnes.

I Erhvervsfrugtavlen og større Havebrug vil Fremstillingen

af Kvassia-Afkog i Reglen let lade sig udføre. I Smaahaver kan dette frembyde Vanskelighed, og her vil færdige Ekstrakter være af særlig Betydning.

Kvassiaekstrakt V. H. fra A/S Vilh. Hansen & Co., København, viste i Forsøgene med 10 Liter til 100 Liter Vand samme gode Virkning som de hjemmelavede Ekstrakter. Det samme gælder et Par meget højkoncentrerede tyske Præparater, som dog (April 1940) ikke er ført i Handelen herhjemme.

De vigtigste Forsøgsresultater i Tal:

1. Kvassiavædskens Styrke:

	pCt. ødelagte Blommefrugter efter				
	Usprøjtet	Sprøjtet med Kvassia-Afkog			
		3 pCt.	2 pCt.	1 pCt.	½ pCt.
Forsøg A	63.4	5.9	5.8	—	—
» B	50.6	1.5	1.8	3.4	—
» C	27.4	—	1.9	2.8	3.3
» D	65.6	—	10.5	6.6	11.5

2. Een eller 2 Sprøjtninger:

	pCt. ødelagte Blommefrugter efter		
	Usprøjtet	2 Sprøjtninger	1 Sprøjtning
Forsøg A	73.6	7.0	7.6
» B	63.4	4.2	5.9
» C	46.7	0.7	2.1
» D	54.5	0.6	1.7

3. Specialpræparatet »Kvassiaekstrakt V. H.«:

	pCt. ødelagte Blommefrugter efter		
	Usprøjtet	Kvassia-Afkog 1 pCt.	Kvassiaekstrakt V. H.
Forsøg A	50.6	3.4	1.1
» B	65.6	6.6	7.3

Nærmere Beskrivelse af Forsøgene findes i 337. Beretning.

---

16. Maj 1940. **303. Meddelelse.** **A.** Forsøgsresultater.

Forsøg med Læggedybde til Kartofler 1936—39.

Forsøgene er udført paa let Sandmuld ved Lundgaard, Studsgaard og Tylstrup under gode Dyrkningsforhold og paa velgødet Jord. Der blev saavel med forspirede som med

Bilag til 303. Meddelelse.

Forsøg med Læggedybde.
Gennemsnit 1936—39.

Forspiring	Lægge-dybde	Udbytte i hkg pr. ha		For-holdstal for		pCt. Tør-stof	Udbytte i hkg pr. ha		For-holdstal for		pCt. Tør-stof
		Knolde	Tørstof	Knolde	Tørstof		Knolde	Tørstof	Knolde	Tørstof	
		Lundgaard					Studsgaard				
Forspiret	0 cm	411	97.3	97	94	23.8	470	109.7	103	100	23.3
do.	6 »	423	103.8	100	100	24.6	459	110.2	100	100	24.0
do.	12 »	392	96.0	93	92	24.6	449	106.9	98	97	23.8
Uden Forspiring	0 cm	407	96.8	99	96	23.9	460	107.7	103	101	23.4
do.	6 »	413	100.9	100	100	24.5	448	106.7	100	100	23.8
do.	12 »	393	98.1	95	97	25.1	445	106.0	99	99	23.8
		Tylstrup					Alle Stationer				
Forspiret	0 cm	441	108.1	95	91	24.6	441	105.0	98	95	23.9
do.	6 »	465	118.6	100	100	25.6	449	110.9	100	100	24.8
do.	12 »	429	109.9	92	93	25.7	423	104.3	94	94	24.7
Uden Forspiring	0 cm	435	106.8	98	95	24.7	434	103.8	100	97	24.0
do.	6 »	442	112.8	100	100	25.5	434	106.8	100	100	24.6
do.	12 »	408	103.5	92	92	25.4	415	102.5	96	96	24.8

ikke forspirede Knolde prøvet 0 cm, 6 cm og 12 cm Læggedybde. Ved 0 cm blev Knoldene lagt ovenpaa Jorden, idet de dog ved Fasttrykning mod Underlaget i Reglen kom saa langt ned, at Oversiden var i Plan med Jordoverfladen, hvorefter de ved en svag Hypning blev dækket med ca. 2 cm Jord, medens Lægningen ved de to øvrige Dybder blev foretaget efter Spade paa flad Jord og saaledes, at Læggedybden er angivet ved Muldlagets Tykkelse over Knoldene. Til Forsøgene er anvendt Sorten Tylstrup Odin. Der er til Lægningen gennemsnitlig medgaaet 40 hkg pr. ha, og da det er samme Parti, der er lagt over hele Forsøget, er der i de efterfølgende Udbytteresultater ikke foretaget Fradrag af Læggekartoflernes Vægt.

Forsøgene, der er nærmere omtalt i 341. Beretning, har i Gennemsnit af alle Forsøgssteder og Aar givet følgende Hovedresultat:

		Forholdstal for Udbytte		pCt.
		Knolde	Tørstof	Tørstof
Med Forspiring,	0 cm Dybde	98	95	23.9
do. ,	6 » do.	100	100	24.8
do. ,	12 » do.	94	94	24.7
Uden Forspiring,	0 cm Dybde	100	97	24.0
do. ,	6 » do.	100	100	24.6
do. ,	12 » do.	96	96	24.8

I Gennemsnit af samtlige Forsøg har den grunde Læggedybde (6 cm) givet størst Udbytte, saavel af Knolde som af Tørstof, medens det laveste Udbytte høstedes ved den dybe Lægning (12 cm). Den helt overfladiske Lægning (0 cm) naaede i Knoldudbytte nær op imod den grunde Lægning (6 cm), men paa Grund af en noget lavere Tørstofprocent blev Tørstofudbyttet betydeligt mindre end ved 6 cm Dybde. Ved Studsgaard har 0 cm Læggedybde dog klaret sig noget bedre, idet den har givet lidt større Knoldudbytte og meget nær samme Tørstofudbytte som 6 cm Dybde. Forspiring gav en lille Udbytteforøgelse, men Udslagene for Læggedybderne var i Hovedsagen ens med og uden Forspiring.

Forsøgene har saaledes vist, at en grund Lægning med omkring 6 cm Muld over Knoldene har været bedst, medens man maa undgaa saavel dyb som hel overfladisk Lægning.

---

16. Maj 1940. **304. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Forsøg med Gødskning og Sandbelægning til Agerkultur paa Højmose 1923—38.

Paa Højmose ved Statens Moseforsøg i Tylstrup (Fossevangen) er der 1923—38 i et 8-Marks Sædskifte gennemført Forsøg med Gødskning og Sandbelægning. I Aarene 1908—11 blev den raa Højmose afbrændt, planeret, opdyrket og tilført 4500 kg pulveriseret kulsur Kalk pr. ha, samt paaført Sand efter følgende Plan:

1) ingen Sandpaaførsel
2) 2.5 cm Sand
3) 5.0 cm Sand

Derefter dyrkedes Marken som almindelig Agerkultur indtil der kunde paaregnes nogenlunde sikre Afgrøder, og i 1923 paabegyndtes Forsøgene, hvor der indlagdes følgende Gødskningsspørgsmaal paa tværs af Sandbelægningen:

a) Staldgødning og Ajle + ½ Fosforsyre og ⅓ Kali i Kunstgødning
b) 1 Kvælstof + 1 Fosforsyre + 1 Kali i Kunstgødning
c) 1 do. + 1 do. + 1½ do. i do.
d) 1 do. + 1½ do. + 1½ do. i do.
e) 0 do. 1½ do. + 1½ do. i do.

I det staldgødede Spørgsmaal anvendtes 40 Tons Staldgødning til Rodfrugt og 10—16 Tons Ajle pr. ha til 2. og 3. Aars Græs, og i første Sædomløb (1923—1930) med 1 Rodfrugtafgrøde tilførtes samme Mængder Plantenæringsstoffer som i 1 Kunstgødning (gennemsnitlig 30 kg Kvælstof, 30 kg Fosforsyre og 70 kg Kali pr. ha aarlig), og i sidste Sædomløb (1931—1938) med 2 Rodfrugtmarker tilførtes den dobbelte Mængde. De anvendte Kunstgødninger har med enkelte Undtagelser været Chilesalpeter eller Kalksalpeter, samt 18 pCts Superfosfat og 37—40 pCts Kaligødning.

Foruden den ved Opdyrkningen tilførte Kalk blev der i Aarene 1929—31 yderligere givet 10 Tons kulsur Kalk pr. ha i Raakridt.

Forsøget, der er nærmere omtalt i 338. Beretning, har givet følgende Hovedresultat:

Udbytte i hkg F.-E. pr. ha:

	1923—30	1931—38	1923—38
Gødskning:			
a (Staldgødning og Ajle)	23.9	31.1	27.5
b (1 Kunstgødning)	26.3	30.6	28.4
c (1 do. + ½ Kali)	24.6	31.1	28.7
d (1 do. + do. + ½ Fosforsyre)	26.1	30.6	28.3
e (Uden Kvælstof)	21.7	24.4	23.1
Sandbelægning:			
Uden Sand	23.0	28.2	25.6
2.5 cm Sand	26.0	30.0	28.0
5 cm Sand	25.6	30.5	28.1

Staldgødning (a) har i første Periode med samme Mængde Plantenæring som i 1 Kunstgødning (b) givet lidt mindre, og i sidste Periode med dobbelt Gødningsmængde lidt mere end

Kunstgødningen. Der har ikke været Udslag for Forøgelse af Fosforsyre- og Kalitilskudet (d og c), hvorimod der har været ret stor Nedgang i Udbyttet ved Undladelse af Kvælstofgødning (e).

Paaførsel af 2.5 cm Sand har givet en ret pæn Udbytteforøgelse — størst i 1. Omdrift, samtidig med at Kvaliteten er forbedret, men derimod har der ikke været yderligere Stigning i Udbyttet for en Forøgelse af Sandlaget fra 2.5 til 5 cm. De enkelte Afgrøder forholdt sig noget forskelligt, og Græsmarkerne gav mindst Udslag for Sandpaaførsel.

De forskellige Afgrøder har gennemgaaende ikke været store, men som det vil ses af Tabellen paa Side 4, har der været en jævn Udbyttestigning gennem Aarene, dels som Følge af Ændring af Sædskiftet og Anvendelse af mere yderige Sorter og Stammer, og dels paa Grund af Jordens forbedrede Kulturtilstand og Gødningskraft. Det højeste Udbytte er opnaaet af Kartofler, der dog tillige udviser de største Variationer, og af Turnips, som har givet mere konstante Afgrøder fra Aar til Aar. I næste Udbytteklasse kommer Kornarterne i Rækkefølgen Havre, Byg og Rug, medens Græsmarkerne staar som de lavestydende, men for disse er der dog kun foretaget Udbyttebestemmelse i 1. Slæt, ligesom man i fleraarige Afgræsningsmarker antagelig vil opnaa større Udbytte.

Selv om Hovedvægten ved Dyrkning af Højmose maa lægges paa de varige Græsmarker, vil det dog være af Interesse, især for de rene Mosebrug, ogsaa at kunne høste andre Afgrøder enten som Mellemkultur ved Omlægning af gammelt Græsleje eller som almindelig Agerkultur paa særlige Arealer, og paa Grundlag af nærværende Forsøg og andre Forsøg og Iagttagelser kan opstilles følgende Grundregler for Agerkultur paa Højmose.

Afvandingen maa være i en saadan Orden, at man til enhver Tid kan færdes paa Arealerne. Der maa tilføres saa megen Kalk eller hellere Mergel, at Reaktionstallet hæves til 5.5—6.0. Hvorvidt man skal paaføre Sand eller ikke afhænger af, om Arbejdsudgifterne kan forrentes af de øgede Indtægter ved den større og bedre Afgrøde; med nugældende tarifmæssige Lønninger vil det dog næppe være rentabelt, ligesom det heller ikke kan tilraades paa Arealer, hvor der ikke til Stadighed drives Agerkultur. Bearbejdningen maa fortrinsvis foretages om Efteraaret, og Foraarsarbejdet maa afsluttes med en tung Tromle. Pløjning af Grønjord maa af Hensyn til Stankelben finde Sted inden

Bilag til 304. Meddelelse.

Middeludbytte i hkg Foderenheder pr. ha.

Afgrøde og Forsøgsaar	Antal Forsøg	Gødskning					cm Sand			Middel
		a	b	c	d	e	0	2.5	5	
Enkelte Afgrøder, Middel af alle Aar										
Rug 1924—38	15	20.5	26.5	27.2	25.5	18.0	20.9	24.6	25.1	23.5
Havre 1923—38	21	31.3	31.9	32.2	31.8	25.9	28.0	32.5	31.4	30.6
Byg 1929—38	10	31.0	29.5	29.6	29.3	21.2	27.0	28.5	28.8	28.1
Blandsæd 1928	1	25.7	25.9	27.4	25.6	18.8	21.5	26.5	26.1	24.7
Ærte-Staldfoder 23, 24 og 29	3	17.8	21.6	22.0	21.2	16.4	19.2	19.8	20.4	19.8
Ærter, modne 25, 26 og 28.	3	15.2	15.9	15.3	15.5	15.3	14.0	16.2	16.1	15.4
Turnips 1930—38	9	48.5	43.6	45.7	44.5	37.4	41.5	45.2	45.0	43.9
Kartofler 1924—38	15	51.5	50.4	50.6	51.5	47.1	48.5	50.6	51.6	50.2
1. Aars Græs 1924—38	15	16.1	13.8	13.8	13.8	13.5	14.2	14.0	14.4	14.2
2. » » 1925—38	14	17.8	20.2	20.4	19.9	13.5	17.4	18.6	19.0	18.4
3. » » 1926—38	13	15.5	18.6	19.0	18.2	12.2	16.1	16.6	17.4	16.7
Gens. af Græsmarkerne	42	16.5	17.4	17.6	17.2	13.1	15.9	16.3	16.9	16.4
Middel af alle Afgrøder.										
Femaaret 1924—28	36	21.9	23.8	24.2	23.8	20.4	20.8	24.0	23.6	22.8
» 1926—30	39	24.8	27.0	27.1	26.7	21.9	23.8	26.2	26.5	25.5
» 1928—32	40	26.9	28.1	28.1	27.6	22.7	25.0	27.3	27.9	26.7
» 1930—34	40	29.8	29.6	29.8	29.2	24.2	27.1	29.0	29.5	28.5
» 1932—36	40	30.5	30.5	30.8	30.1	23.9	28.0	29.5	29.9	29.2
» 1934—38	40	32.1	31.4	32.3	31.8	24.6	29.2	30.8	31.3	30.4
1. Omdrift 1923—30	55	23.9	26.3	26.4	26.1	21.7	23.0	26.0	25.6	24.9
2. » 1931—38	64	31.1	30.6	31.1	30.6	24.4	28.2	30.0	30.5	29.6
Alle Aar 1923—38	119	27.5	28.4	28.7	28.3	23.1	25.6	28.0	28.1	27.2

1. August. Som Grundregel for Gødskningen gælder det, at man foruden Fosforsyre- og Kaligødning ogsaa maa tilføre Kvælstofgødning. Endvidere vil det ofte være nødvendigt at tilføre Kobbersulfat (Blaasten) for at modvirke Gulspidssyge. Er der Staldgødning til Raadighed, tilføres ca. 40 Tons pr. ha til Rodfrugt og Kartofler, i modsat Fald 3—400 kg Kalksalpeter, 200 kg Superfosfat og 150 – 200 kg 40 pCts Kaligødning. Til Korn tilføres samme Mængder Fosforsyre og Kali, men kun ca. 200 kg Kalksalpeter. Til bælgplanterige Græsmarker tilføres Fosforsyre- og Kaligødning og, naar Bælgplanterne forsvinder, tillige Kvælstofgødning. Til Korn- og Græsmarker kan Kvælstof- og Kaligødning erstattes med Ajle, der maa udbringes under gunstigst mulige Forhold.

Koloradobillen.

Koloradobillen er uden Tvivl Kartoffelplantens farligste Skadedyr. Dens Hjemsted er det vestlige Nordamerika, hvor den oprindelig levede paa vilde Natskyggearter. Da Kolonisterne indførte Kartoffelplanten til de hidtil uopdyrkede Egne, fik Billen Smag for denne Kulturplante, og i 1859 meldes der for første Gang om større Ødelæggelser. Billen bredte sig hurtigt og naaede 1874 ud til Atlanterhavskysten.

Til venstre Koloradobillen, til højre Larven.
(Begge gengivet i dobbelt Størrelse).

I Slutningen af forrige Aarhundrede viste Billen sig nogle Gange i Europa, men blev hurtig nedkæmpet. Ogsaa i dette Aarhundrede fandtes Billen nogle Gange for igen at blive udryddet, men fra 1922 fik den fast Fodfæste i Frankrig, bredte sig over næsten hele dette Land og derfra mod Nord til Belgien og Holland og mod Øst til Schweiz og Tyskland. Trods alle Foranstaltninger breder Billen sig stadig i dette Land, og den er nu naaet til Omegnen af Lüneburg, hvilket kun er ca. 200 km Syd for vor Grænse. Faren for, at Billen skal overskride vore Grænser eller blive indført med Forsendelser eller Transport, er derfor meget stor, og det er nødvendigt, at alle — ikke blot Land- og Havebrugere — er fortrolige med dette Skadedyrs Udseende, saaledes at dets eventuelle Optræden her kan blive indberettet øjeblikkelig.

Paa alle Jernbanestationer og i alle Skoler er ophængt en farvetrykt Plakat med Illustrationer af Billen og Larven samt en angrebet Kartoffeltop.

Koloradobillen, der naar en Størrelse af ca. 1 cm, er oval af Omrids med en stærkt hvælvet Overside. Grundfarven

er gul; paa hver Dækvinge er der fem sorte Længdestriber, og Forbrystet og Hovedet bærer sorte Tegninger. Larven, der bliver ca. 12 mm lang, er som lille mørkerød, som voksen orangegul med to Rækker sorte Pletter paa hver Side. Rygsiden er stærkt, næsten pukkelagtigt hvælvet. Puppen, der er smudsigrød, findes i Jorden. Billen opholder sig om Vinteren i Jorden, men kommer frem, naar de første Kartoffelspirer viser sig. Efter 12—14 Dages Forløb begynder Æglægningen. De i Begyndelsen lysegule, senere mørke Æg lægges i Hobe paa Undersiden af Bladene. En Hun lægger i Almindelighed 400—800 Æg. En Del af Hunnerne kan overvintre to Gange og lægge Æg i to Aar.

Baade Billerne og Larverne angriber Kartoffeltoppen, der kan afribbes helt, saa Planten bliver ude af Stand til at sætte Knolde. Forpupningen finder Sted i Jorden. I den største Del af Billens Udbredelsesomraade kommer der aarligt to Generationer til Udvikling, i de varmeste Omraader tre, medens der i de nordligste Egne kun frembringes een Generation. Hvor mange Generationer, der eventuelt vil blive Tale om her i Landet, kan ikke siges med Sikkerhed; antagelig bliver det een eller i gunstige Aar to.

Bekæmpelsen. Hvis Kartoffelbillen findes i Danmark, vil Angrebet blive taget under offentlig Behandling. Enhver, der paa Kartofler, Tomater eller andetsteds finder Insekter, der formodes at være Koloradobillen eller dennes Larve, skal (iflg. Landbrugsministeriets Bekendtgørelse af 16. Februar 1940) uopholdelig gøre Anmeldelse derom til Landbrugsministeriets Tilsyn med smitsomme Plantesygdomme (Adresse: Rolighedsvej 23, København V. — Telefon Central 10 273). Anmeldelsen skal indeholde en nøjagtig Angivelse af Findestedet, og de fundne Insekter skal i dræbt Tilstand indsendes sammen med Anmeldelsen.

Da Spørgsmaalet er af overordentlig Vigtighed for vor Kartoffelavl og dermed for vor Ernæring, henstilles det indtrængende til alle Kartoffeldyrkere at være paa Vagt over for det frygtede Skadedyr. Forekommer der i en Kartoffelmark Angreb, der kan henlede Mistanke om Tilstedeværelse af Koloradobillen, kan man altid paaregne Støtte ved Eftersøgningen af Billen ved Henvendelse til den stedlige Landbrugs- eller Havebrugskonsulent.

19. September 1940. **306. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Forsøg med Hvedesorter. 1936—40.

I Aarene 1936—40 er der udført Forsøg med Hvedesorter paa lermuldet Jord ved Aakirkeby, Lyngby, Tystofte (kun 1939 og 1940), Abed, Aarslev og Askov, paa sandmuldet Jord ved Spangsbjerg og Borris og paa Marskjord ved Højer.

Ved Opgørelse af Resultaterne, der meddeles i Forholdstal, er Gennemsnitsudbyttet af Kærne af 5 Sorter, Als-Hvede, Rekord-Hvede, Borg-Hvede, Abed Nr. 32 og Ideal-Hvede, der har deltaget i Forsøgene i alle 5 Aar, sat = 100. Udbyttet af disse Sorter har i 1936—40 været 43.$_2$ hkg paa Øerne og 39.$_5$ i Jylland. Udbyttet har i Forholdstal været:

	Øerne	Jylland	Hele Landet	Vinterfasthed 1940[1])
1936—40				
Lawaetz Als-Hvede ...	99	101	100	
Trifolium Rekord	100	99	100	
Abed Borg	100	99	100	
Abed Nr. 32	101	98	100	
Pajbjerg Ideal.....	98	103	101	
1936—37				
Lavaetz Als	99	101	100	
Svaløf Staal	96	99	97	
Svaløf Skandia I	102	98	100	
Svaløf Mendel.....	96	100	99	
Pajbjerg Konge I.....	91	104	98	
1939—40				
Lawaetz Als	100	104	102	
Pajbjerg Konge II ...	103	104	103	
Svaløf Skandia II	108	98	100	
Svaløf 01157 B	102	101	102	
Weibulls Æring II....	102	97	100	
1940				
Lawaetz Als.....	103	108	106	7.4
Trifolium Rekord	91	90	90	4.8
Abed Borg	102	100	101	7.2
Abed Nr. 32	98	94	96	6.8
Pajbjerg Ideal.....	106	108	107	7.7
Pajbjerg Konge II....	100	106	103	6.0
Svaløf Skandia II	116	116	116	8.1
Svaløf 01157 B	99	103	101	7.0
Weibulls Æring II ...	113	103	108	8.6

[1]) 1 = helt ødelagt, 10 = uskadet.

Resultaterne er opgjort for Sorter, der har været i Forsøg i alle 5 Aar, Sorter kun i Forsøg i 1936—37 og kun i Forsøg 1939—40 og endelig for 1940 særskilt, da flere Sorter i dette Aar paa Grund af Vinterskade afviger stærkt fra normale Aar.

Der har kun været ringe Forskel paa Kærneudbyttet af de 5 Sorter, der har været med i Forsøgene i alle 5 Aar, Als-Hvede, Rekord-Hvede, Borg-Hvede, Abed Nr. 32 og Ideal-Hvede. Den sidste staar dog lavest paa Øerne, undtagen ved Aarslev og højest i Jylland, undtagen ved Askov.

I de første 2 Aar har ingen Sorter i Gennemsnit vist sig de 5 nævnte Sorter overlegne, dog har Skandia I givet højest Udbytte paa Øerne og Konge-Hvede i Jylland.

I de sidste 2 Forsøgsaar staar Skandia II med højest Udbytte, særlig som Følge af, at den er meget vinterfast, og den har klaret sig meget overlegent i 1940. Konge-Hvede II følger næst efter i Udbytte, men har dog i 1940 givet meget mindre end Skandia, fordi den især i Forsøgene paa Øerne har lidt stærkt af Vinteren.

Svaløf 01157 B har ikke tilfredsstillende Vinterfasthed og Weibulls Æring II, der er vinterfast, har givet for lavt Udbytte i 1939.

Ideal-Hvede og Als-Hvede er, som Udbyttetallene for 1940 viser, ret vinterfaste.

	hkg Halm pr. ha	Straa-længde cm	Leje-tilbøjelig-hed[1])	Vægt af 1 hl kg	1 Korn mg
Als-Hvede.....	69	117	4.6	75.4	39.6
Rekord-Hvede .	66	109	3.8	74.9	37.6
Borg-Hvede....	65	111	3.1	75.2	40.2
Abed 32	66	108	2.5	76.0	39.7
Ideal-Hvede....	65	109	2.1	75.6	41.6
Konge-Hvede ..	64	100	1.9	75.4	39.5
Staal-Hvede....	67	118	2.6	75.8	41.8
Skandia-Hvede.	66	108	2.1	76.1	42.4
Mendel-Hvede..	64	106	2.9	75.7	39.7

Halmudbyttet har været størst af Als-Hvede og lavest af Konge-Hvede, medens de øvrige Sorter har givet omtrent lige megen Halm.

Als-Hvede og Staal-Hvede har længst og Konge-Hvede kortest Straa.

[1]) 1 = helt staaende, 10 = helt i Leje.

Lejetilbøjeligheden er bedømt i de faa Forsøg, hvor der har været nogen Antydning af Lejesæd, og Oversigten viser, at Konge-Hveden er den mest stivstraaede af Sorterne, medens Als-Hveden er den, der har haft mest Tilbøjelighed til at gaa i Leje.

Rumvægtsbestemmelserne viser, at Skandia-Hvede og Abed Nr. 32 har den højeste Rumvægt og Rekord-Hveden den laveste, medens Skandia- og Staal-Hvede har højest Kærnevægt og Rekord-Hveden lavest.

Lawaetz Als-Hvede har middelstor Kærne, lidt lav Rumvægt, Halmudbyttet er højt og Straaet ret langt, og den er noget tilbøjelig til at gaa i Leje. Vinterfastheden er ret god.

Trifolium Rekord-Hvede har klaret sig forholdsvis bedst paa Øerne. Den har smaa, hvide Kærner, lav Rumvægt, ret kort Straa, noget stivere end Als-Hvedens. Kærnerne er noget tilbøjelige til at spire i Hobene. Sorten er ikke vinterfast, men den giver i normale Aar et godt Udbytte.

Abed Borg-Hvede har ligeledes klaret sig forholdsvis bedst paa Øerne. Den har ret store Kærner, forholdsvis lav Rumvægt, middellangt Straa, men ret lavt Halmudbytte. Straaet er ret stift, Vinterfastheden er omtrent som Als-Hvedens.

Abed Nr. 32 har ligesom Rekord- og Borg-Hveden klaret sig forholdsvis bedst paa Øerne. Den har lidt kortere og stivere Straa, middelstore Kærner og høj Rumvægt. Men den er ikke tilstrækkelig vinterfast.

Pajbjerg Ideal-Hvede har givet højt Udbytte ved Aarslev og jyske Forsøgssteder undtagen Askov, men klarer sig ikke saa godt paa de østlige Øer. Straaet er ret kort og stift, Kærnerne store, men Rumvægten lav. Vinterfastheden er ret god.

Pajbjerg Konge-Hvede I har kun været i Forsøg 1936—37 og har givet lavere Udbytte paa Øerne end de foregaaende Sorter.

Pajbjerg Konge-Hvede II har været i Forsøg 1938—40 og har i normale Aar givet højst Udbytte af alle Sorter, men den er ikke vinterfast og har derfor svigtet i en Del Forsøg i 1940. Kærnerne er middelstore, Rumvægten middel. Straaet er meget kort og stift, Halmudbyttet lille.

Svaløf Staal-Hvede har været i Forsøg 1936 og 1937 og gav lavere Kærneudbytte end de 5 Maalesorter. Sorten har store Kærner og god Rumvægt. Straaet er langt men ret stift.

Svaløf Skandia-Hvede I har kun været i Forsøg 1936 og 1937 og har givet godt Kærneudbytte paa Øerne, men klaret sig

hkg Kærne pr. ha.

	Als	Re-kord	Borg	Abed 32	Ideal	Konge I	Staal	Skan-dia I	Men-del	Konge II	Skan-dia II	Svaløf 01157 B	Æring
1936—40													
Aakirkeby	43.2	45.3	44.3	45.1	42.6								
Lyngby	41.0	40.4	40.3	40.8	40.0								
Abed	38.9	37.7	39.1	39.7	38.1								
Aarslev (37—40)	36.9	38.7	37.9	38.5	39.3								
Askov	37.2	36.2	36.8	35.2	35.5								
Spangsbjerg (39 mgl.)	36.8	37.8	36.1	35.7	40.6								
Borris	36.6	34.0	34.1	35.5	36.8								
Højer	43.7	44.1	45.4	44.0	45.1								
Gns.	41.5	41.2	41.2	41.3	41.7								
1936—37													
Aakirkeby	39.8	39.8	40.2	41.4	37.8	35.4	38.2	42.8	38.3				
Lyngby	41.1	40.2	41.1	41.5	38.3	35.5	37.0	40.9	39.8				
Abed	35.5	35.6	36.6	38.2	35.2	34.4	36.0	35.3	36.2				
Aarslev (37)	39.0	40.2	40.8	41.4	41.1	38.7	39.6	41.1	37.2				
Askov	37.1	36.6	37.3	35.4	35.7	37.0	33.5	34.6	35.7				
Spangsbjerg	37.0	37.5	37.5	36.7	41.3	40.1	38.2	40.9	38.0				
Borris	32.5	30.2	29.4	33.3	32.4	32.6	33.9	32.2	33.9				
Højer	36.4	36.4	38.7	36.2	38.2	38.7	33.7	32.0	34.9				
Gns.	37.2	36.9	36.8	37.7	37.2	36.4	36.2	37.2	36.8				
1939—40													
Aakirkeby	39.0	43.0	41.0	43.2	40.0					41.2	40.2	39.6	41.2
Lyngby	42.1	39.9	41.5	41.6	42.9					42.3	41.6	42.1	42.9
Tystofte	39.7	36.8	37.9	36.8	39.4					39.8	41.1	40.7	40.3
Abed	38.6	35.0	38.3	37.3	36.5					39.0	41.3	38.4	39.0
Aarslev	30.8	30.8	31.0	32.0	33.2					31.8	34.7	32.9	30.8
Askov	36.7	33.4	35.0	33.9	33.4					37.0	36.8	32.3	29.3
Spangsbjerg (40)	28.9	28.0	27.2	25.2	31.1					30.8	29.6	30.3	30.7
Borris	36.0	30.0	33.4	33.5	35.2					36.2	36.7	35.6	35.2
Højer (39)	53.3	52.4	57.1	53.5	55.6					54.9	48.4	55.6	50.9
Gns.	38.0	36.1	37.5	37.2	38.0					38.7	39.5	38.1	37.5

mindre godt i Jylland, Kærnerne er store og Rumvægten høj. Straaet er ret kort og stift. Sorten er meget vinterfast.

Svaløf Skandia-Hvede II ligner foregaaende i Egenskaber, men har højere Ydeevne og den er, maaske med Undtagelse af Æring-Hveden, den mest vinterfaste af de i 1940 prøvede Sorter.

Svaløf Mendel-Hvede har givet vel lavt Udbytte af middelstore, hvide Kærner med god Rumvægt. Straaet er kort og ret stift.

Svaløf Nr. 01157 B har givet lavere Udbytte end Skandia II og er ikke saa vinterfast.

Weibulls Æring-Hvede II er antagelig den mest stivstraaede af Sorterne, men den har ikke klaret sig i Udbytte for Skandia II.

---

26. September 1940. **307. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Mangan, Kobber og Bor i Staldgødning, Ajle og Handelsgødning.

Til Belysning af Spørgsmaalet om Afgrødernes Forsyning med Mikronæringsstoffer er Kendskab til de forskellige Gødningers Indhold af disse Grundstoffer nødvendigt. Der er derfor ved Statens Planteavls-Laboratorium udført nogle Undersøgelser over Gødningernes Indhold af Mikronæringsstoffer. Disse Undersøgelser har foreløbig omfattet Mangan, Kobber og Bor.

De undersøgte Staldgødnings- og Ajleprøver blev udtaget i forskellige Jordbrug. Prøverne af Handelsgødning udtoges af originale, uaabnede Sække. Prøveudtagningen og Analyseringen foregik i Aarene 1938 og 1939.

Fjorten Staldgødningsprøver analyseredes for Mangan og Kobber, medens tolv andre Staldgødningsprøver analyseredes for Bor. I 20 Tons Staldgødning fandtes der gennemsnitlig ca. 1000 g Mangan (Mn), ca. 100 g Kobber (Cu) og ca. 70 g Bor (B). Elleve Ajleprøver analyseredes for de samme tre Mikronæringsstoffer, og Indholdet i 20 Tons Ajle var her i Gennemsnit ca. 16 g Mangan (Mn), ca. 5 g Kobber (Cu) og ca. 90 g Bor (B).

Udenlandske Undersøgelser viser, at Handelsgødningernes Indhold af Mangan, Kobber og Bor i Almindelighed er meget lille. I Henhold til de ved Statens Planteavls-Laboratorium ud-

Bilag til 307. Meddelelse.

Tab. 1. Staldgødningens Indhold af Mangan, Kobber og Bor.

	g i 20 Tons Gødning			kg i 20 Tons Gødning, beregnet		
	Mangan (Mn)	Kobber (Cu)	Bor (B)	Mangan-sulfat	Kobber-sulfat	Borax
Gennemsnit .	949	91	73	3	0.4	0.6
Højest	2992	257	98	9	1.0	0.9
Lavest	593	59	58	2	0.2	0.5

Tab. 2. Ajlens Indhold af Mangan, Kobber og Bor.

	g i 20 Tons Ajle			kg i 20 Tons Ajle, beregnet		
	Mangan (Mn)	Kobber (Cu)	Bor (B)	Mangan-sulfat	Kobber-sulfat	Borax
Gennemsnit..	16	5	86	0.05	0.02	0.8
Højest	37	21	130	0.11	0.08	1.1
Lavest	5	1	33	0.02	0.00	0.3

førte Analyser fandtes der i Kalksalpeter, Svovlsur Ammoniak, Chilesalpeter, 18 pCt. Superfosfat, 40 pCt. Kaligødning og Nitrophoska fra 0,3 til 6,8 g Mangan (Mn) og fra 0,2 til 2,6 g Kobber (Cu) pr. 100 kg Gødning. De almindelige Handelsgødningers Indhold af Bor (B) varierer — i Henhold til udenlandske Analyser — gennemsnitlig fra 0 g og til 47 g (sidstnævnte i Chilesalpeter) pr. 100 kg Gødning.

For Handelsgødningernes Vedkommende ligger Forholdet iøvrigt gennemgaaende saaledes, at Fosforgødninger og organiske Gødninger har det højeste Indhold af disse tre Mikronæringsstoffer, derefter følger Chilesalpeter og Kaliumgødninger, medens de syntetisk fremstillede Kvælstofgødninger (Kalksalpeter, Svovlsur Ammoniak m. fl.) har det laveste Indhold. En Handelsgødning af særlig Karakter er Thomasfosfat med et Indhold paa ca. 4 kg Mangan (Mn) i 100 kg Gødning. Dette Mangan kan dog næppe udnyttes under de Jordbundsforhold, hvor Manganmangel (Lyspletsyge) sædvanlig optræder.

Til Sammenligning med Staldgødningens og Ajlens Indhold kan det opgives, at der f. Eks. i 50 kg Mangansulfat,

50 kg Kobbersulfat og 15 kg Borax findes henholdsvis 16,3 kg Mangan (Mn), 12,7 kg Kobber (Cu) og 1,7 kg Bor (B); dette er ca. 17 Gange saa meget Mangan, ca. 140 Gange saa meget Kobber og ca. 23 Gange saa meget Bor som i 20 Tons Staldgødning, eller ca. 1000 Gange saa meget Mangan, ca. 2500 Gange saa meget Kobber og ca. 20 Gange saa meget Bor som i 20 Tons Ajle.

Udførlig Beretning (331.) om Undersøgelserne findes i Tidsskrift for Planteavl, 44. Bind, Side 373, og faas i Boghandelen for 50 Øre.

---

3. Oktober 1940. **308. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Bor til Lucerne paa overkalket Jord.

Naar Lucernedyrkningen ikke hidtil er vundet stærkere frem, end Tilfældet er, saaledes at kun $^1/_2$ pCt. af Markarealet er udlagt med Lucerne, medens Kløver og Græs til Høslæt udgør ca. 9 pCt. af det samlede Markareal, skyldes det den U s i k k e r h e d, der præger Dyrkningen. Bedst gaar det paa Øerne, medens det kun er en lille Brøkdel af de udlagte Lucernemarker i Jylland, der giver blot nogenlunde vellykkede Afgrøder.

Aarsagerne til de mislykkede Lucernemarker kan være mangelfulde Kalknings- og Afvandingsforhold, specielt kalktrængende Undergrund, Mangel paa Knoldbakterier (dette gælder fortrinsvis mislykket Udlæg), utilstrækkelig Gødskning med Kalium m. m. Men der er aabenbart ogsaa andre Aarsager, der kan spille ind, og under bestemte Jordbundsforhold (Overkalkning) kan Bormangel forekomme.

Medens Udlægget i Reglen ikke volder Vanskeligheder, og der ofte ses gode 1. Aars Lucernemarker, kan Væksten gaa tilbage allerede i 2. og 3. Aars Markerne, idet Planterne svækkes, og Genvæksten udebliver, saa Ukrudtet tager Overhaand, selv hvor man mener at have bragt Kalkforholdet i Orden.

Paa Statens Forsøgsstation ved H o r n u m, der ligger i en Egn af Himmerland, hvor Overkalkning og dermed følgende Mangelsygdomme er almindelige, er der i 1938—40 udført Forsøg med Mangan og Bor til Lucerne.

Lucernen blev saaet i Dæksæd paa stærkt kalket Sandjord (pH 7,5) Foraar 1938 og tilført Mangan og Bor. Medens Mangan-

tilførslen ikke gav noget synligt eller maaleligt Udslag, viste der sig i 1939 og især efter 1. Slæt 1940 en meget kraftig Virkning for Tilførsel af 15 og 30 kg Borax pr. ha.

Udbyttet af Lucernehø i hkg pr. ha var:

	1939		1940	
	1. Slæt	2. Slæt	1. Slæt	2. Slæt
Med Bor.....	47.2	41.9	49.7	31.0
Uden Bor.....	38.8	35.1	45.9	16.3

I de bormanglende Parceller var Plantebestanden synligt forringet efter 1. Slæt 1939, medens de borgødede Parceller havde fuld Plantebestand.

Lucernen fik i 1940 Lov til at blomstre inden 1. Afhugning. Indtil faa Dage før denne Afhugning fandt Sted, var der kun en ringe Forskel i Udseendet af bor- og ikke borgødede Parceller, men ved Afhugningen d. $^{18}/_{6}$ stod de bormanglende Parceller skarpt tegnede med gule og bronzefarvede Blade og en Del misdannede Blomster. Genvæksten blev ringe, saa 2. Slæt kun gav ca. Halvparten af det Udbytte, der naaedes ved Anvendelse af Bor.

Bormangel kan saaledes være en af Aarsagerne til, at Lucernen ikke lykkes paa stærkt kalkede Jorder. Tilsvarende Resultat for Bortilførsel til Lucerne er iagttaget ved Tylstrup Forsøgsstation, og ved Studsgaard er der set tydelig Eftervirkning fra Borforsøg i Fodersukkerroer i en efterfølgende Lucerneafgrøde. Ligeledes foreligger der Meddelelse om, at Landmænd i Himmerland, der i Foraaret 1940 har udstrøet Bor til ældre Lucernemarker, har set en god Virkning paa Udbyttet allerede i 1. Slæt. Ogsaa fra Forsøg i Canada og U. S. A. foreligger der positive Resultater for Anvendelse af Bor til Lucerne.

Naar Lucerne ikke er lykkedes paa stærkt kalkede Sandjorder eller paa Lokaliteter, hvor der optræder Hjærteforraadnelse i Sukkerroer, Marmorering i Kaalroer, der ogsaa modvirkes af Bortilførsel, og hvor ældre Lucernemarker staar med gule og bronzefarvede Blade i Blomstringstiden, kan det anbefales forsøgsvis at anvende 15 à 30 kg Borax pr. ha. Det maa dog erindres, at større Mængder Borax kan gøre Skade saavel paa Dækafgrøder som paa Lucerne, samt at Bortilførslen naturligvis ikke kan ventes at frembringe en varig Lucernemark, hvor Undergrundens Kalktrang er Aarsagen til Lucernens

korte Varighed. — Overkalkning af Pløjelaget kan meget vel forenes med stærkt kalktrængende Undergrund.

Forsøgene fortsættes og søges udlagt paa nye Arealer.

---

5. December 1940. **309. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Forsøg med Ensilering.

Ved Statens Planteavlsforsøg er der foretaget Undersøgelser vedrørende Ensilering af forskellige Afgrøder i 1921—27, dels paa Forsøgsstationerne, men navnlig ude i praktisk Landbrug, hvor Beholdere af forskellig Art, fra Jordgruber og smaa Cementbeholdere til store Taarnsiloer, benyttedes, og hvor Afgrøden nedlagdes uden nogen særlig Tilsætning, men ofte forskelligt behandlet. Resultaterne, der er offentliggjort i 169., 176. og 212. Beretning, har vist Muligheder for at lave god Ensilage af forskellige Grønafgrøder som Solsikke, Majs, Vikkehavre, Kløver-Græs, Lucerne og Alm. Lupin, naar det iagttages: 1) at Grønmassen ikke er for ung og vejres noget, idet stort Vandindhold giver en uheldig Gæring, og et for stort Tørstoftab i Saftafløbet, 2) at Grønmassen skæres i Hakkelse og 3) at den sammentrædes stærkt og omhyggeligt.

Roetop gav ofte Ensilage med stort Indhold af Jord og Sand og af mindre god Kvalitet. Kartofler gav et godt Foder, ligesom Ensilering af frosne Roer og Kartofler var tilfredsstillende, dog med stort Tab for Roernes Vedkommende.

Tørstoftabet viste store Svingninger efter Behandlingsmaaden, saaledes for Solsikker 5—37 pCt., Lucerne 5—17 pCt., Lupiner 4—25 pCt., Roetop 12—39 pCt. og Kartofler 8—12 pCt., og store Tørstoftab var ofte fulgt af en daarlig Kvalitet.

Ensilering med og uden Tilsætning af A.I.V.-Vædske eller Melasse.

Efter Fremkomsten af *A. I. Virtanens* Metode med Tilsætning af en fortyndet Syreopløsning, den saakaldte A. I. V.-Vædske, har man i 1933—37 udført en Række Forsøg efter følgende Plan for Tilsætning:

a. Normal Mængde af A. I. V.-Vædske.
b. ½ pCt. Sukker i Melasse (ca. 1 pCt. Melasse).
c. Ingen Tilsætning, men en Fortørring paa Marken.

Forsøgene er udført paa Forsøgsstationerne ved Lyngby, Ribe og Tylstrup. Forsøgssiloerne har været Cementsiloer af den finske Type, 1½ m dybe og 1—1½ m Diameter. De har rummet fra 800—1500 kg Grønmasse, og baade ved Nedlægning og Optagning er hele Beholdningen vejet og dens Tørstofindhold bestemt, saa man direkte i Forskellen faar Maal for Tørstoftabet. Ved Melassetilsætningen er dennes Tørstofindhold indbefattet i den nedlagte Tørstofmængde, hvoraf den har udgjort ca. 4 pCt. Ved Optagningen er muggen, delvis raadden Ensilage, der skønnedes uegnet som Foder, frasorteret og vejet særskilt og opført nedenstaaende som pCt. kasseret Ensilage, men ikke fradraget i udvejet Ensilage ved Beregning af Tørstoftabet.

Tørstoftab og kasseret Ensilage.

Gennemsnit af:	Tørstoftab i pCt.			Kasseret Ensilage i pCt.		
	A. I. V. Vædske	Melasse-tilsætning	Ingen Tilsætning[1])	A. I. V. Vædske	Melasse-tilsætning	Ingen Tilsætning
Kløvergræs						
Tylstrup: 10 Forsøg	10.0	16.7	—	9	11	—
8 do.	10.9	18.4	17.8	10	12	37
Ribe: 8 do.	15.6	21.8	—	10	12	—
6 do.	18.2	24.6	8.1	9	11	15
Lyngby: 1 do.	17.1	13.7	17.6	17	14	100
Ialt 19 Forsøg	12.5	18.6	—	10	11	—
— 15 do.	13.9	20.4	14.6	10	12	33
Roetop						
Tylstrup: 3 Forsøg	15.1	18.9	16.5	1	2	3
Lyngby: 2 do.	7.3	12.1	13.6	0	2	7
Ialt 5 Forsøg	13.1	17.1	15.7	1	2	4

[1]) hertil skal regnes med et Tab ved Fortørring paa Marken.

Kløver-Græsset har været bælgplanterigt, afhugget paa et tidligt Udviklingstrin med et Tørstofindhold af gennemsnitligt ca. 21 pCt. Uden Tilsætning er Tørstofindholdet ved Fortørring bragt op til gennemsnitligt 36,5 pCt. Tørstoftabet har i næsten alle Forsøg været mindre med A. I. V.-Vædske end med Melasse og i *Gennemsnit har Melassetilsætning givet et Tab paa 18,6 pCt. mod kun 12,5 pCt. med A. I. V.-Vædske.* Hvor Ingen Tilsætning har været med i Sammenligningen, har den ved Tylstrup givet større Tab end A. I. V.-Vædske, medens den ved Ribe har givet mindre Tab, en Forskel, der synes at bero paa, at Fortørringen har været mindre ved Tylstrup end ved Ribe.

Fortørringen paa Marken er imidlertid ogsaa *forbundet med et Tørstoftab,* der kun er bestemt ved Ribe, hvor det har varieret efter Vejrliget og Afgrødens Art, fra saa godt som intet til omtrent 25 pCt., og i Gennemsnit af 6 Forsøg har været 12,2 pCt., hvorefter Tabet ved Ingen Tilsætning i disse Forsøg kan beregnes til 19,3 pCt. mod 18,2 med A. I. V.-Vædske og 24,6 med Melassetilsætning.

Kasseret Ensilage har udgjort 10 pCt. med A. I. V.-Vædske mod 11 à 12 pCt. med Melasse og 33 pCt. uden Tilsætning, og fradrages Mængden af kasseret Ensilage inden Tørstoftabet beregnes, vil dette forøges væsentligt og navnlig ved Ingen Tilsætning, hvor en Skæring af Materialet dog maaske vilde have været heldig. Det maa ogsaa antages, at de smaa Forsøgssiloer har givet større Randtab af kasseret Ensilage, end man behøver at regne med i større Brugssiloer. Jævnsides med nogle af Forsøgene har der saaledes i 3 m Brugssiloer kun været 2—4 pCt. kasseret Ensilage ved Anvendelse af A. I. V.-Vædske mod 10 pCt. i Forsøgssiloerne.

Reaktionstal i Ensilagen har i Gennemsnit været 4,3 med A. I. V.-Vædske, 4,8 med Melasse og 5,1 uden Tilsætning.

Roetopensilagen har som Kløver-Græsset vist mindst Tab ved A. I. V.-Metoden og størst ved Melasse, medens Ingen Tilsætning har ligget derimellem, og ogsaa her har kasseret Ensilage været mindst ved A. I. V.-Vædsken og størst uden Tilsætning.

Forskellige Mængder af A.I.V.-Vædske.

I 1938—39 er der ved Ribe og Højer gennemført 3 Forsøg i Kløver-Græs med forskellige Mængder A. I. V.-Vædske, nemlig 1, $1^1/_3$ og $1^2/_3$ normal Syremængde, der henholdsvis har givet 8,4, 7,6 og 9,3 pCt. Tørstoftab, heri indbefattet kasseret Ensilage, der dog kun har udgjort 3—4 pCt. Der synes saaledes ikke at have været nogen Fordel ved at forøge Syremængderne, men Reaktionstallene har været lavere derved, henholdsvis 4,0, 3,7 og 3,6.

Forskellige Mængder af Melasse.

Ved Lyngby, Ribe, Højer og Tylstrup er i 1938—39 udført Forsøg med Tilsætning af forskellige Mængder Melasse, nemlig med Tilsætning af 1, $1^1/_2$ og 2—$2^1/_2$ pCt. Sukker, hvoraf Resultaterne har været følgende:

Gennemsnit af:	1 pCt. Sukker pCt. Tørstoftab	1 pCt. Sukker pCt. kass. Ensilage	$1^1/_2$ pCt. Sukker pCt. Tørstoftab	$1^1/_2$ pCt. Sukker pCt. kass. Ensilage	$2-2^1/_2$ pCt. Sukker pCt. Tørstoftab	$2-2^1/_2$ pCt. Sukker pCt. kass. Ensilage
Kløvergræs:						
6 Forsøg...	14.6	5	16.4	5	18.3	6
Roetop:						
1 Forsøg...	17 3	0	22.3	0	19.8	0
deraf i Saftafløbet.....	ca. 11	—	ca. 13	—	ca. 14	—
Sød Lupin:						
1 Forsøg...	35.6	7	38.0	7	44.5	13
deraf i Saftafløbet.....	ca. 15	—	ca. 23	—	ca. 21	—

Fra 4 af Forsøgene med Kløver-Græs foreligger Reaktionstal, der med stigende Sukkertilsætning har været 4,5 — 4,5 — 4,4 og fra 1 Forsøg med Roetop, hvor de tilsvarende Tal har været 3,9 — 4,0 — 3,8.

Den i Melassen tilførte Tørstofmængde er medtaget i Tabsberegningen, ligesom kasseret Ensilage er fradraget, inden Tørstoftabet er beregnet.

Tørstoftabet har i alle Afgrøder været mindst ved den mindste Mængde Melasse og som Helhed stigende med Melassemængden.

Saftafløbet og dettes Tørstofindhold er maalt i 3 af Forsøgene med Kløver-Græs, hvor det har været ret ringe og der er kun fundet 2—2,5 pCt. af den nedlagte Tørstofmængde i Saften. I Roetoppen (Tørstofindhold ca. 17 pCt.) og Sød Lupin (10 pCt. Tørstof), hvor Saftafløbet har været betydeligt, er der i Saften fra Roetoppen fundet 11—14 pCt. af den ialt nedlagte Tørstofmængde og fra Lupinerne 15—23 pCt., og den lille Mængde Melasse har givet mindst Tørstoftab i Saften, idet Tørstofindholdet har været stigende med forøget Melassetilsætning, i Lupinsaften saaledes 4,2 — 6,1 og 7,3 pCt. Tørstof, og ved en supplerende Undersøgelse i Tylstrup 1940 fandtes fra 22—45 pCt. af det i Melassen tilførte Sukker i Lupinsaften.

Forsøgene med Melasse synes saaledes ikke at opfordre til at forøge Sukkertilsætningen ud over 1 pCt. (ca. 2 pCt. Melasse af Grønmassens Vægt) og viser tillige, at der ved Ensilering af særlig tørstoffattige Afgrøder kan ske et betydeligt Tab i Saftafløbet.

Alt i alt viser de her omhandlede Forsøg, at der kan fremstilles brugbar Ensilage paa flere Maader, men tages Hensyn til Tabet ved kasseret Ensilage og Tørstoftabet som Helhed, har Tilsætning af A. I. V.-Vædske været den sikreste Metode. Melassetilsætning har givet noget større Tab og trænger til yderligere Afprøvning, medens Ensilering uden Tilsætning, under de her givne Forhold, har været den mest usikre og gennemgaaende ogsaa givet størst Tab.

5. December 1940. **310. Meddelelse.** A. Forsøgsresultater.

Forsøg med Sortering af Aspargesplanter før Udplantning paa Blivestedet, 1939—40.

(Foreløbig Meddelelse).

Forsøget er udført ved Spangsbjerg Forsøgsstation og har til Formaal at undersøge, om der, særlig i de første Aar efter Tilplantningen, kan paavises nogen Forskel i Ydeevne ved Anvendelse af Planter af forskellig Størrelse. Ligeledes er prøvet Udplantning paa almindelig Maade og Udplantning med Klump.

Der er anvendt gode, kraftige 3 Aar gamle Planter af Sorten Dansk Kæmpe. Udplantningen fandt Sted i Foraaret 1937 paa god sandmuldet og kunstgødet Jord med Reaktionstal paa ca. 6,5.

A. Planterne er taget lige fra Haanden uden nogen forudgaaende Sortering. Ved Tilplantning af henholdsvis B, C og D er Plantematerialet opdelt i 3 talmæssigt lige store Dele, i B plantedes de store, i C de mellemstore og i D de mindste Planter. I Forsøgsled E er Planterne ligesom i A usorteret, men udplantet med Klump.

	Forholdstal for Udbytte 1939—1940
A. Planterne taget lige for Haanden	100
B. Store Planter	125
C. Middelstore Planter	101
D. Smaa Planter	70
E. Planterne usorteret, men flyttet med Klump	107

Bilag til 310. Meddelelse.

Forsøg med Sortering af Aspargesplanter.

Spangsbjerg 1939—40.

		kg pr. Ar. Store:	Middel:	Smaa:	Ialt:	Forholdstal for Udbytte:	100 Skud kg
1. Usorteret.....	1939	4.8	19.1	15.6	39.5	100	2.25
	1940	14.3	28.4	17.8	60.5	100	2.54
	Gens.	9.5	23.8	16.7	50.0	100	2.40
2. Store Planter...	1939	6.9	21.9	21.1	49.9	126	2.17
(stør. 1/8)	1940	16.3	33.1	25.8	75.2	124	2.37
	Gens.	11.6	27.5	23.5	62.6	125	2.27
3. Middelstore Pl...	1939	5.1	16.4	17.6	39.1	99	2.15
(mell. 1/8)	1940	13.1	29.4	19.8	62.3	103	2.47
	Gens.	9.1	22.9	18.7	50.7	101	2.31
4. Smaa Planter...	1930	2.8	12.1	11.0	25.9	66	2.20
(mindste 1/8)	1940	8.6	21.1	14.0	43.7	72	2.46
	Gens.	5.7	16.6	12.5	34.8	70	2.33
5. Usorteret.....	1939	5.3	17.8	19.4	42.5	108	2.13
flyttet m. Klump	1940	12.8	28.2	23.4	64.4	106	2.36
	Gens.	9.1	23.0	21.4	53.5	107	2.25

Store, mindst 45 g, middel 25—45 g og smaa under 25 g.

De i Forsøget indvundne Resultater peger hen paa, at der i en almindelig usorteret Bestand af Aspargesplanter er stor Forskel paa de enkelte Planters Vækstkraft og Ydeevne, og at Forskellen paa Vækstkraften allerede i nogen Grad kan konstateres hos 2—3 Aar gamle Planter. En Optælling af Han- og Hunplanter viste, at der meget nær var det samme Antal af begge Køn i alle 5 Forsøgsled.

I omstaaende Bilag er meddelt Resultatet fra de 2 første Stikkeaar. Sættes Udbyttet for almindelige, usorterede Planter til 100, viser Tallene, at de store Planter i Gennemsnit af de 2 første Aar har en Udbytteforøgelse paa 25 pCt., medens de middelstore Planter har ydet omtrent det samme som de usorterede. De mindste Planter har derimod givet 30 pCt. mindre end de usorterede Planter. Sammenlignes Tallene fra de 2 Udplantnings-

maader, med og uden Klump, findes en Udbytteforøgelse paa 7 pCt. til Gunst for Udplantning med Klump.

I 1939 varede Stikketiden 46 og det følgende Aar 53 Dage.

Tallene tyder paa, at Forskellen i Ydeevne hos de store og smaa Planter vil udviskes noget ad Aare, men det maa alligevel anses for meget lønsomt ved Tilplantning af nye Arealer at sortere Planterne grundigt og udskyde alle de smaa og utrivelige Planter, forinden Udplantningen finder Sted.

I en ny Kultur paa 600 Planter er der i 2 Aar opnoteret saavel Skudstørrelse som Antal Skud paa hver enkelt Plante, og disse Tal bekræfter, at der er meget stor og konstant Forskel paa de enkelte Planters Ydeevne.

Forsøget vil blive fortsat endnu nogle Aar.

---

9. Januar 1941. **311. Meddelelse.** **A.** Forsøgsresultater.

Forsøg med Høbjergning.

Paa Statens Forsøgsstationer ved Lyngby, Tystofte, Askov, Ribe og Tylstrup er i Aarene 1927—39 udført en Række Forsøg og Undersøgelser vedrørende Høbjergning. Forsøgene har navnlig taget Sigte paa Bestemmelse af Tørstoftabet, dels under Høberedningen paa Marken fra Slæt til Hjemkørsel, dels under Opbevaringen i Laden.

De fleste Forsøg er udført med Afgrøder af Kløver-Græs fra 1. eller 2. Brugsaar og omfatter foruden 1. Slæt ogsaa adskillige Tilfælde af 2. Slæt samt en Del Lucerneafgrøder.

Undersøgelser ved Høbjergning i almindelig Høstak.

Til Belysning af Tørstoftabet paa Marken ved denne her i Landet endnu almindeligste Høbjergningsmaade foreligger følgende Resultater i Gennemsnit:

20	Forsøg i	1. Slæt	Kløver-Græs:	9.2	pCt.	Tørstoftab
11	—	- 2. —	— — :	14.1	—	—
10	—	- Lucerne	:	15.1	—	—

Fremgangsmaaden har været, at Græsset er vejet straks efter Slaaning, og Prøver til Tørstofbestemmelser er udtaget. Græsset er derefter spredt og behandlet paa sædvanlig Maade ved Vending, indtil det har været passende tørt, hvorefter det er vejet og med Omhu sat i runde Stakke, hvori det har henstaaet, til det skønnedes tilstrækkelig tørt til Hjemkørsel, hvorefter det igen er vejet og Tørstofbestemmelse udført.

Efter alt foreliggende maa det væsentlig større Tab i 2. Slæts Kløver-Græs end i 1. Slæt i Hovedsagen tilskrives Afgrødens Forskellighed og navnlig et ulige stort Bælgplanteindhold, i Gennemsnit ca. 46 pCt. i 2. Slæt mod kun ca. 25 pCt. i 1. Slæt.

En Opdeling efter Bælgplanteindholdet i Kløver-Græsset har vist følgende Resultater i Gennemsnit:

	pCt. Bælgplanter	pCt. Tørstoftab
9 Forsøg i 1. Slæt	5	5.9
5 — - 2. —	27	12.0
14 Forsøg med faa Bælgplanter	13	8.1
8 Forsøg i 1. Slæt	48	10.9
6 — - 2. —	62	15.9
14 Forsøg med mange Bælgplanter	54	13.0

Et forøget Bælgplanteindhold har saaledes forøget Tørstoftabet, bl. a. beroende paa et større Bladspild, et Forhold, der sikkert ogsaa gør sig gældende ved det store Tørstoftab, Lucernehøet har vist.

Regnfuldt Vejrs Indflydelse paa Tørstoftabet har ladet sig belyse i 12 Forsøg, hvoraf 6 med en stor Nedbørsmængde — gennemsnitlig ca. 80 mm — i Bjergningstiden har givet 16.1 pCt. Tørstoftab mod 6.0 pCt. i 6 Forsøg, hvor Nedbøren kun har været ca. 7 mm.

Tørstoftab fra Slæt til Hjemkørsel ved forskellige Høbjergningsmaader.

I Aarene 1931—36 er udført 5 Forsøg i 1. Slæt og 4 i 2. Slæt med følgende Resultater i Gennemsnit:

Bjergningsmaade	pCt. Tørstoftab 1. Slæt	2. Slæt
a. Alm. Stakning i 1 Stak	5.4	15.9
b. Stakning i 2 Stakke + Omstakning til 1 Stak	4.6	8.0
c. Stakrytter	2.5	9.3

Fremgangsmaaden har været som foran, men Stakning i to mindre Stakke (b) og Opsætning paa Stakrytter (c) er foretaget et Par Dage før, altsaa med mindre tørt Hø end i a. Omstakningen i b af de to mindre til en større Stak er tilstræbt udført i godt tørrende Vejr, i Reglen efter ca. 4 Dages Forløb.

I 1937—39 er i Gennemsnit af 9 Forsøg i 1. Slæt og 5 Forsøg i 2. Slæt opnaaet følgende Resultater:

Bjergningsmaade	pCt. Tørstoftab 1. Slæt	2. Slæt
Uden Stakning	15.1	13.0
Alm. Høstak	11.3	8.3
Stakrytter	7.0	5.8

Udskilles 4 Forsøg i Lucerne, har Tørstoftabet ved Uden Stakning været 19.9 pCt. mod 9.6 og 9.1 pCt. henholdsvis ved Alm. Stakning og Stakrytter.

Sammenlignes endelig Alm. Stakning og Stakrytter fra alle Forsøg, 16 i 1. Slæt og 12 i 2. Slæt, har Tørstoftabet andraget:

	1. Slæt	2. Slæt
Alm. Høstak	9.9 pCt.	13.2 pCt.
Stakrytter	6.4 —	9.3 —

Tørstoftab ved Opbevaring i Laden.

Ved Hjemkørselen er i Reglen henlagt Prøver i Høgulvet til Bestemmelse af Tørstoftabet under Opbevaringen, og i Gennemsnit af 14 Forsøg er opnaaet følgende Resultater:

Bjergningsmaade	pCt. Tørstof i Høet ved Hjemkørsel	Tørstoftab i pCt. Marken	Høgulv	Ialt
Uden Stakning	77.1	14.4	5.1	18.7
Alm. Høstak	80.5	10.2	4.0	13.7
Stakrytter	81.5	6.6	3.5	9.0

Tørstoftabet i Ladegulv har været væsentlig mindre end Tabet i Marken, men det har været karakteristisk i baade de anførte og i alle øvrige Undersøgelser, at Tabet i Laden har staaet i Forhold til Høets Tørhedsgrad ved Hjemkørselen, har været størst, hvor Vandindholdet har været størst og omvendt, og endvidere, at et stort Tab paa Marken ogsaa i Reglen har givet forholdsvis stort Tab i Laden.

Som Hovedresultater af Forsøgene kan da anføres, at Bjergning af Hø paa Stakrytter som Helhed har givet mindst Tørstoftab paa Marken og ved et gennemgaaende mindre Vandindhold i Høet ved Hjemkørselen ogsaa mindst Tab under Opbevaringen.

Bjergning af Hø i Almindelig Høstak har som Helhed givet større Tab, men har klaret sig forholdsvis godt under gunstige Vejrforhold, og hvor Afgrøderne har været bælgplantefattige og smaa. Metoden kræver, at Høet skal vejres stærkere, være mere tørt, inden det stakkes, end det er nødvendigt, naar det opsættes paa Stakrytter, og da Høet tørres langsommere, navnlig i Bunden af Stakken, kræver den længere Bjergningstid, eller man risikerer, at Høet bjerges med for stort Vandindhold, hvilket forøger Tabet ved Opbevaringen. Metoden er derfor forbundet med større Usikkerhed. En lidt tidligere Stakning i to mindre Stakke og Omstakning til en større Stak efter 3—4 Dages Forløb har vist sig formaalstjenlig.

Høbjergning Uden Stakning, kun vejret under Vending paa Marken, har været prøvet efter Ønske fra Praksis, men Metoden har gennemgaaende givet størst Tab og har navnlig ved Bjergning af Lucerne og andre bælgplanterige Afgrøder givet stort Bladspild og i ustadigt Vejr været forbundet med alt for stor Risiko, og selv om man under gode Vejrforhold har ment at have opnaaet en hurtigere Tørring, har Tørstofbestemmelser dog vist et for stort Vandindhold i Høet, hvilket let giver for stort Tab ogsaa under Opbevaringen.

Af de prøvede Metoder har Høbjergning paa Stakrytter da alt i alt vist størst Sikkerhed og givet mindst Tab og i særlig Grad ved Bjergning af bælgplanterige, bladrige Afgrøder, slaaet paa et forholdsvis tidligt Udviklingstrin, hvilket igen vil sige, jo større og værdifuldere Afgrøden har været. Det maa endvidere fremhæves, at den Del af Tørstoffet, der gaar tabt, er den mest værdifulde, hvorfor Fordelen ved at formindske Tabet er større, end Tallene viser. Da regnfuldt Vejr under alle Forhold forøger Tabet, bør Høbjergning saa vidt muligt udføres under stabile, godt tørrende Vejrforhold. Endelig bør Høbjergningsarbejdet udføres med

størst mulig Omhu for at opnaa lige saa gunstige Resultater som de her opnaaede. De flade Stakke f. Eks., der ofte ses i Praksis, vil være forbundet med væsentlig større Tab og Risiko, end Forsøgene viser.

Januar 1941. **312. Meddelelse.** **B.** Vejledninger.

Blodlusen og dens Bekæmpelse.

Blodlusen *(Schizoneura lanigera)*, der er et af Æbletræets værste Skadedyr, hører oprindelig hjemme i Nordamerika, hvorfra den for ca. 150 Aar siden førtes til Europa. I Danmark be-

Æblegren angrebet af Blodlus.

mærkedes den for første Gang i Slutningen af forrige Aarhundrede, men først omkring 1920 syntes den at have faaet Fodfæste her i Landet. Efter den Tid har den bredt sig meget stærkt, den kan findes i de fleste Landsdele, og Angrebene er ofte meget voldsomme. Den strenge Vinter 1939—40 bevirkede, at Blodlusen kun gjorde sig meget lidt bemærket i Sommeren 1940, men formaaede ingenlunde at udrydde Lusene helt. Bekæmpel-

sen af dette Skadedyr er derfor et vigtigt, men desværre vanskeligt Problem.

Her i Landet træffer man i ganske overvejende Grad vingeløse Lus, der er ca. 2 mm lange, rødlige og mere eller mindre dækket af en blaalighvid Voksmasse. Naar man klemmer Dyret itu, fremkommer der en rødlig Saft, der har givet Anledning til Navnet »Blodlus«. Rygrør mangler (er reduceret til Porer). Blodlusen lever paa Æbletræet, hvor den formerer sig ad jomfruelig (parthenogenetisk) Vej, hvilket vil sige, at de nævnte vingeløse Lus er Hunner, der uden Befrugtning føder Unger. Vingede Lus, der forplanter sig paa samme Maade, kan optræde i Sommerens Løb, og i nogen Grad bidrage til Artens Spredning. Disse vingede Hunner optræder vistnok kun i ringe Tal her i Landet og har derfor næppe større Betydning.

Om Efteraaret kan der optræde en anden Type vingede Hunner, der føder uvingede Hanner og Hunner, der parrer sig, hvorefter Hunnerne kan lægge Æg. Hos en nærstaaende amerikansk Art vandrer de vingede Lus over paa Elm *(Ulmus americana),* hvor Han-Hun Generationen lægger sine Æg. Her er altsaa et Værtskifte. Hos vore Blodlus kan et saadant ikke gennemføres, hvorfor de sidstnævnte vingede Hunner er uden Betydning for Formeringen og Lusenes Spredning fra Træ til Træ.

Angrebene begynder særlig paa de grønne Skud, hvis dybere liggende Cellelag som Følge af Sugningen svulmer op, hvorefter Barken senere brister. Langs Randene sker der en Kallusdannelse, hvis store, hastigt voksende Celler frembyder gode Muligheder for Lusenes Sugning. Efterhaanden opstaar der kræftlignende Saar, i hvilke Lusene sidder dækket af vatlignende Voksmasser. Ogsaa paa Snitflader eller i Kræftsaar sætter Lusene sig gerne. Ved stærke Angreb kan Grenene dræbes, Frugtbarheden tager af, og Æblernes Kvalitet forringes. Lusene kan ogsaa vandre ud paa Blade og Frugter, der dækkes af de klæbrige Ekskrementer (»Honningdug«). Undertiden, men vistnok sjældent her i Landet, søger Lusene ned under Jorden, hvor de suger paa Rodhalsen.

Lusene kan fortsætte Forplantningen til sent paa Efteraaret, eller hvis Vejret er mildt først paa Vinteren, men naar Frosten sætter ind, dræbes efterhaanden de fleste, navnlig de voksne Individer, og kun de, der sidder dybt nede i Barkrevner eller i Saarene kan klare sig uskadt gennem Vinteren. Foruden

paa Æble er Blodlusen her i Landet kun fundet paa Dværgmispel *(Cotoneaster)*, men den angives at kunne leve paa Pære, Røn, Kvæde m. m.. Angrebene er værst i lune Beplantninger og paa Espaliertræer.

Blodlusenes Bekæmpelse frembyder store Vanskeligheder, og det er næppe muligt at udrydde dem helt, naar de først har faaet Indpas; man bør derfor sikre sig, at indkøbt Planteskolemateriale garanteres frit for Blodlus.

Ingen Bekæmpelsesforanstaltning kan siges at have en afgørende Virkning, men ved at gennemføre en Række Behandlinger kan man holde Lusene nede, saa Skaden bliver af ringe Omfang. Ved Efteraarsrensningen kan saaledes en Del af de stærkest angrebne Grene fjernes og brændes. Saarene renses godt med Staalbørste og Kolonierne pensles med Petroleum, Sprit og lignende Vædsker, der formaar at trænge ind til Lusene og dræbe disse (Petroleum maa ikke løbe ned ad Grene og Stammer, da Barken derved kan skades!). Af Betydning er endvidere jævnlig Vintersprøjtning med Frugttrækarbolineum. Sommersprøjtninger med Nikotin (0.1—0.2 pCt.) plus Sæbe bidrager ogsaa til at holde Angrebet nede, men særlig god Virkning har vi i den sidste Tid opnaaet ved at kombinere Nikotin i nævnte Styrke (uden Sæbe) med Sprøjteolie (»hvide Olier« anvendes i Styrken 1 pCt., almindelige Sprøjteolier i Styrken 0.75 pCt.). Yderligere Kombination med hvid Bordeauxvædske ($^1/_2 : 1 : 100$) er mulig. Det er dog af stor Betydning, at Sprøjtningen udføres med største Grundighed, saaledes at saavidt mulig alle Kolonierne vædes godt igennem.

Vi har tidligere anbefalet Sprøjtning med Vintersprøjtevædsker allerede sent paa Efteraaret eller først paa Vinteren, naar Bladfaldet var begyndt, men ikke afsluttet, altsaa paa et Tidspunkt, hvor Lusene endnu ikke var gaaet i Vinterskjul i dybe Barkrevner el. lign.. Vi har ofte udført saadanne Sprøjtninger uden at se den ringeste Skadevirkning paa Træerne. Men i Foraaret 1940 viste det sig, at Sprøjtningen i Forbindelse med en abnorm streng Vinter kan være skæbnesvanger for Træerne. I en Frugtplantage ved København blev 3 Parceller, der hver bestod af 32 Træer (Codlin Springrove) sprøjtet d. 11. November med henholdsvis alm. Sprøjteolie (Typen Frejlev Olie), Vinterkarbolineum (Typen Triumf Special) og Foraarskarbolineum (Typen Abolin) — alle i Styrken 10 pCt. Ved Løvspring viste

det sig, at alle de Træer, der var behandlet med Sprøjteolie eller Vinterkarbolineum, var dræbt, medens de Træer, der var behandlet med Foraarskarbolineum, ikke havde lidt mere end de omstaaende, ubehandlede Træer, der bar tydeligt Præg af Frostens Virkninger.

I forskellige europæiske og oversøiske Lande har man gjort Forsøg med en biologisk Bekæmpelse af Blodlusen ved Hjælp af den fra Nordamerika stammende Snyltehveps *(Aphelinus mali),* der lægger sine Æg i Lusene. De angrebne Lus, hvis Indre fortæres af Hvepsens Larve, antager en mørk og til sidst sort Farve. I varmere Omraader af Europa har man opnaaet gunstige Resultater ved Indførsel af denne Snylter, og selv i Nordtyskland har det vist sig, at den kan bidrage væsentligt til at formindske Blodlusenes Antal. Snylteren er i de seneste Aar blevet sat ud et Par Steder her i Landet, og den kan meget vel leve her Aaret igennem, men det er endnu for tidligt at sige noget endeligt om dens Betydning for Praksis.

Februar 1941. **313. Meddelelse.** **B.** Vejledninger.

Hørsygdomme og Afsvampning af Hørfrø.

Hør — baade Spindhør og Oliehør — angribes af en Række Sygdomme, blandt hvilke en Del har Frøsmitte. I Danmark har Spindhør hidtil især vist sig angrebet af Stængelpletsyge *(Polyspora lini)* og Visnesyge *(Colletotrichum lini),* medens Oliehør navnlig har været angrebet af Pasmosyge *(Septoria linicola).* I Udlandet optræder der adskillige andre Sygdomme, der navnlig skader Spiringen og de unge Planter (Kimskimmel, Rodbrand m. m.). Herhjemme er der ogsaa iagttaget mangelfuld Spiring, som formentlig skyldes en saadan Sygdom med Frøsmitte, idet der i flere Tilfælde er set god Virkning af Afsvampning.

Selv om Kendskabet til Hørudsædens sundhedsmæssige Kvalitet ifølge hele Høravlens nye Stilling i dansk Landbrug endnu er ufuldkomment, tyder baade foreløbige Undersøgelser og Forsøg sammenholdt med udenlandske Erfaringer paa, at Hørfrøet absolut bør afsvampes før Udsæd.

Afsvampningen foretages med et Tørafsvampningsmiddel,

100—200 g pr. 100 kg Udsæd. De foreløbige Resultater skyldes navnlig Brugen af Tillantin 1875, men Tørafsvampningsmidlerne Betasan, Germisanpudder (Universal Tørbejdse) og Sanagran T maa forventes at virke paa samme Maade. Vaadafsvampning maa fraraades paa Grund af Frøets Slimlag, som vil bringe det fugtige Frø til at klistre sammen.

Afsvampningen foretages bekvemt i en almindelig Afsvampningstromle, hvor Frø og Afsvampningsmiddel blandes ved Omdrejning i 5 Minutter. Udføres Afsvampningen i større Stil paa Maskine (Frøfirmaer, Afsvampningsanstalter), bør det tilstræbes ved Tilførsel af en ubetydelig Mængde Damp at fugte Frøet saa meget, at Afsvampningsmidlet bindes til de glatte Frø, uden at disse dog klistrer sammen. Skrumpne Frø og Frø med ru Overflade uden Glans er i særlig Grad sygdomsbefængte, hvorfor en omhyggelig Sortering før Afsvampningen, evt. paa specielt Renseapparat, vil understøtte Afsvampningens Virkning.

Visnesygen *(Colletotrichum lini)* viser sig ved runde, rødbrune, ringede Pletter paa Kimbladene. Pletterne vokser hurtigt i Størrelse, og Svampen breder sig ofte til Stænglen, paa hvilken der fremkommer aflange, indsunkne Partier. Angribes Stænglen i hele sin Omkreds, dør den. Visnesygen foraarsager langt større Skade paa Kimplanterne end Stængelpletsygen. Paa de ældre Planter fremkommer brune Pletter, der kan flyde sammen, saa at hele den øvre Del af Planten brunfarves og dør. Svampen vokser gennem Kapslerne ind i Frøskallens yderste Cellelag, hvorfra Kimbladene smittes, naar Frøet spirer. Orienterende Forsøg har vist udmærket Virkning af Afsvampning.

Stængelpletsygen *(Polyspora lini)*. Paa Kimbladene fremkommer der runde-aflange, mørkebrune Pletter, som ofte sidder i Kimbladenes Rand. Svampen gør dog sjældent større Skade paa dette Stadium. Senere fremkommer der aflange, mørkebrune Pletter paa Stænglerne, ofte ud for Kimbladenes Plads, og Stænglerne kan svækkes saa stærkt, at de knækker. I Slutningen af Juli eller Begyndelsen af August findes der i Marken iøjnefaldende brune Partier bestaaende af Planter, hvis Stængler er oversaaet med mørkebrune, skarpt afgrænsede Pletter med en mørkviolet Rand. Paa dette Stadium spredes Smitten hurtigt, hvorfor Hørren ved saadanne Angreb bør ruskes saa tidligt som muligt. Ved Angrebet forringes Taven, der bliver

skør og let rives over, saaledes at Blaarprocenten bliver uforholdsmæssig høj. Ogsaa Blade og Kapsler angribes, og Svampen vokser fra Kapslerne ind i Frøet. Her sidder Svampen saa dybt, at almindelig Tørafsvampning alene ikke virker tilfredsstillende, medens der ved skarp Sortering fjernes mange syge Frø.

Pasmosygen *(Septoria linicola)* foraarsager Graafarvning af Kimbladene, der skrumper ind. Ogsaa Kimstænglen kan angribes og Planten dø. Skadevirkningen paa Frøplanterne er dog langtfra saa alvorlig som ved Angreb af Visnesyge. Derimod kan Skaden paa de ældre Planter være meget betydelig. Paa Blade og Stængler fremkommer først brune, senere graalige Pletter, der paa Stænglerne er aflange. Bladene falder af, og breder Pletterne sig over hele Stænglens Omkreds, dør Planten. Kommer Angrebet tidligt, d. v. s. før Blomstring, kan Frødannelse helt hindres. Ved senere Angreb kan der nok udvikles Frø; men disse bliver smaa og skrumpne. Angreb paa Spindhør kan blive af katastrofal Natur, da Stænglerne bliver meget skøre og knækker. Navnet Pasmo for denne Hørsygdom er oprindeligt spansk — Ordet betyder Krampe.

Forskellige Svampe, Slimskimmel, Kimskimmel o. a., der ogsaa kan overføres med Frøet, kan dræbe de unge Planter kort Tid efter, at de er kommet frem, eller medens de endnu er under Jordens Overflade. Disse ofte usynlige Sygdomme modarbejdes ved Afsvampning.

INDHOLD

af

46. Binds 1. Hæfte.

Side

Kationombytning i Jorden. III. Af P. Damsgaard-Sørensen 1

Kemikaliekontrollen i 1940. Af J. L. Schnicker 151

Meddelelser fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur. 302.—313.

Meddelelse 156

NIELSEN & LYDICHE (AXEL SIMMELKIÆR) KØBENHAVN.